

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

REC'D /PTO 22 JUL 2005

(11)Publication number : 2002-182326

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

G03C 1/035  
G03C 1/09  
G03C 1/16  
G03C 1/20  
G03C 1/34  
G03C 7/34  
G03C 7/36  
G03C 7/38  
G03C 7/392

(21)Application number : 2001-340482

(71)Applicant : AGFA GEVAERT NV

(22)Date of filing : 06.11.2001

(72)Inventor : LY CUONG DR  
DRABER EDGAR DR  
FEIGL MATTHIAS  
HELLING GUENTER DR  
KALUSCHKE THOMAS  
MISFELDT MICHAEL DR  
NIETGEN MARIA  
TEITSCHIED HEINZ-HORST  
WEIMANN RALF DR  
WIESEN HEINZ

(30)Priority

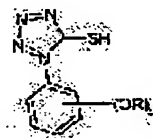
Priority number : 2000 10055094    Priority date : 07.11.2000    Priority country : DE

## (54) COLOR PHOTOGRAPHIC SILVER HALIDE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color photographic silver halide material suitable for digital exposure and analog exposure and characterized by sharp gradation and stable latent image quality independent of exposure time.

SOLUTION: The color photographic silver halide material capable of forming a negative when developed, having silver halide, at least 95 mol% of which comprises AgCl, including at least one photosensitive silver halide emulsion layer and containing at least one of compounds of the formula  $[\text{IrCl}_n\text{F}_{6-n}]2-\text{M}2^+$  (I) [where (n) is 0 or an integer of 1-6 and  $\text{M}2^+$  is 1 or 2 cations having 2 positive charges in total], the formula  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]m-\text{M}m^+$  (II) [where (m) is 2 or 3 and  $\text{M}m^+$  is 1-3 cations having 2 or 3 (m) positive charges in total] and formula (III) [where (o) is 0, 1 or 2 and R is alkyl, aryl or aralkyl] in the silver halide is characterized by clear contrast and a stable latent image independent of exposure time under scanning exposure or in analog exposure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.10.2004

BEST AVAILABLE COPY

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

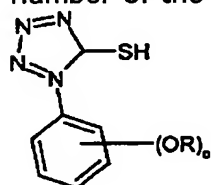
## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] At least one blue sensitivity silver halide emulsion layer which is developed, and can form a negative and contains a base material and at least one sort of yellow couplers, At least one green sensibility silver halide emulsion layer containing at least one sort of Magenta couplers, And it comes to contain at least one red sensitivity silver halide emulsion layer containing at least one sort of cyan couplers. the color photography silver halide ingredient with which at least 95-mol% of the silver halide consists of AgCl -- it is -- an ingredient -- at least one sort of formulas (I), (II), and (III) : [IrClnF6-n]2-M2+ (I)

[-- a formula -- inside -- n -- zero -- or -- one - six -- an integer -- being shown -- and -- M -- two - -- + -- two -- positive charge -- the total number -- having -- one -- or -- two -- a piece -- a cation -- being shown --] -- [ -- Fe -- ( -- CN -- ) -- six -- ] -- m-Mm -- + -- (II)

It is [Formula 1] [which m shows 2 or 3 and shows among a formula 1-3 cations in which Mm+ has the total number of the positive charge of m].

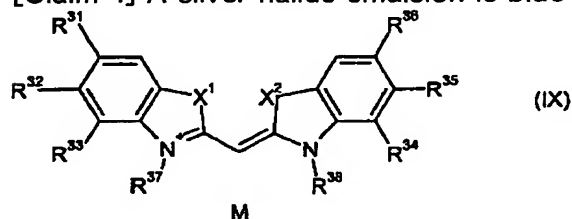


It is the color photography silver halide ingredient characterized by containing at least one photosensitive silver halide emulsion layer containing the compound of [o shows 0, 1, or 2, and R shows alkyl, aryl, or an aralkyl among a formula].

[Claim 2] The color photography silver halide ingredient according to claim 1 which the amount of a compound (I) is the range which is 10nmol - 5micro mol per [ which is one mol ] AgCl, and is the range which is 10nmol - 10micro mol per [ whose amount of a compound (II) is one mol ] AgCl, and is characterized by being the range of 0.1 millimols - 5 millimol per [ whose amount of a compound (III) is one mol ] AgCl.

[Claim 3] A color photography silver halide ingredient given in claims 1 and 2 characterized by doping the silver halide further by at least one sort of metals of the IVA group of the periodic table of an element, a VIIIB group's another metal, an IIB group's metal, Ga, In, Tl, germanium, Sn, Pb, Re, Au and Pr, or Ce.

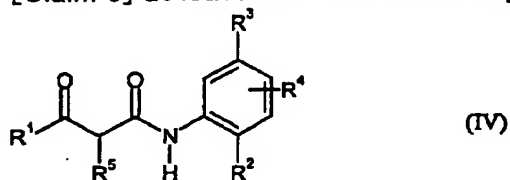
[Claim 4] A silver halide emulsion is blue sensitivity, and they are at least one sort of formulas IX [\*\* 2].



Carry out mutually-independent [ of X1 and X2 ] among [type, and S or Se is shown and it carries out mutually-independent [ of R31-R36 ]. [ whether a hydrogen atom or a halogen atom, alkyl, alkoxy \*\* aryl or a HETARIRU radical is shown and ] Or R31, R32 or R32 and R33, R34 and R35, or R35 and R36 show the \*\* member of condensation benzene, naphthalene, or a heterocycle type ring, and it carries out mutually-independent [ of R37 and R39 ]. Alkyl, sulfoalkyl, carboxy alkyl, -(CH2) ISO2R39SO2-alkyl, -CH2ISO2R39CO-alkyl, -(CH2) ICOR39SO2-alkyl, or a -(CH2) I-COR39CO-alkyl group is shown. R -- 39 -

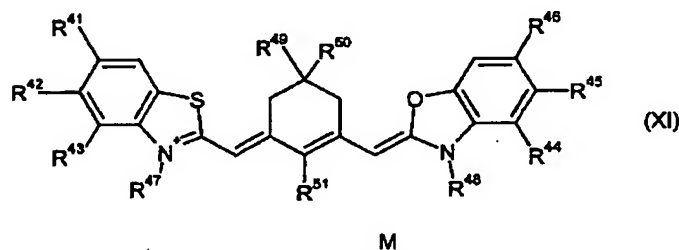
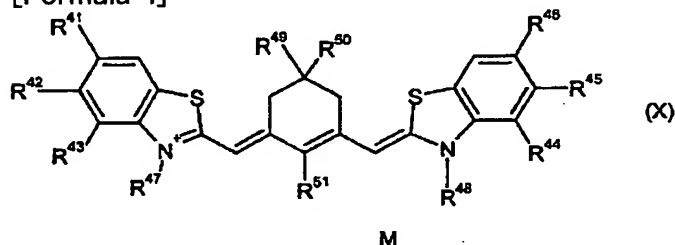
N — or — NH — being shown — 1 — one — six — an integer — being shown — and — M — a charge — equalization — required — obtaining — a counter ion — being shown — ] — compound — containing — things — the description — \*\* — carrying out — a claim — one — three — some — one — a term — a publication — color photography — a silver halide — an ingredient .

[Claim 5] at least one blue sensitivity layer — at least one sort of formulas IV — [Formula 3]



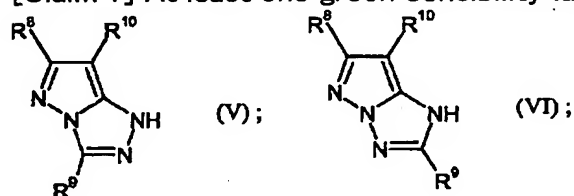
R1 shows alkyl, alkoxy \*\* aryl, or HETARIRU among [type. R2 shows alkoxy \*\* aryloxy or a halogen, and R3 shows —CO two R6, —CONR six R7, —NHCO two R6, —NHSO2—R6, —SO2NR six R7, —SO2NHCOR6, or —NHCOR6. R4 shows hydrogen or a substituent and the radical in which R5 is separated during hydrogen or coupling, and it deals is shown. R6 and R7 mutually-independent — carrying out — hydrogen — alkyl — or — aryl — being shown — and — R — two — R — three — and — R — four — a set — one — a \*\* — ballast — a radical — it is — ] — yellow — a coupler — containing — things — the description — \*\* — carrying out — a claim — one — four — some — one — a term — a publication — color photography — a silver halide — an ingredient .

[Claim 6] a silver halide emulsion — red sensitivity — it is — and at least one sort of formulas X or XI — [Formula 4]



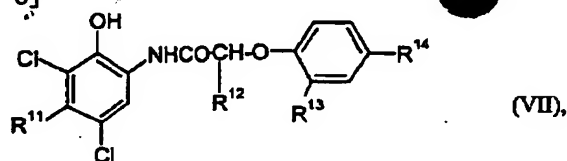
Carry out mutually-independent [ of R41-R46 ] among [type, and have the same semantics as R31-R36, and it carries out mutually-independent [ of R47 and R48 ]. Have the same semantics as R37 and R38, and it carries out mutually-independent [ of R49 and R50 ]. A hydrogen atom, alkyl, or an aryl group is shown. R51 A hydrogen atom, It is a color photography silver halide ingredient given in any 1 term of claims 1-5 which shows a halogen atom or an alkyl group and is characterized by M containing the compound of] in which the counter ion which is required for charge equalization and is obtained is shown.

[Claim 7] At least one green sensibility layer is at least one sort of formulas V or VI [\*\* 5].

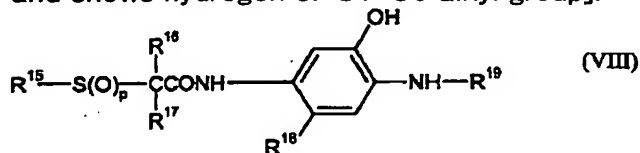


It carries out mutually-independent [ of R8 and R9 ] among [type. Hydrogen, alkyl, an aralkyl, Aryl, aryloxy, alkylthio, aryl thio, amino, ANIRINO, acylamino, cyano \*\* alkoxy carbonyl, alkyl carbamoyl, or alkyl sulfamoyl is shown. These radicals may be permuted further here and at least one of the radicals of these contains a ballast radical here. And R10 is a color photography silver halide ingredient given in any 1 term of claims 1-6 characterized by containing the Magenta coupler of] in which the radical in which dissociates during hydrogen or coloring coupling and it deals is shown.

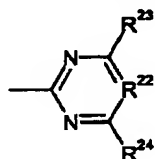
[Claim 8] at least one red sensitivity layer — at least one sort of formulas VII — again — VIII — [Formula 6]



It is [Formula 7] [which carries out mutually-independent [ of R11, R12, R13, and R14 ] among a formula, and shows hydrogen or C1-C6 alkyl group].



R15 shows alkyl, the alkenyl, aryl, or HETARIRU among [type. R16 and R17 show H, alkyl, the alkenyl, aryl, or HETARIRU. The radical in which R18 is separated under H or color development conditions, and it deals is shown, and R19 is -COR20, -CO two R20, -CONR 20R21, -SO two R20, -SO2NR 20R21, -CO-CO two R20, -COCONR 20R21, or a formula [\*\* 8].



A \*\* machine is shown and R20 shows alkyl, the alkenyl, aryl, or HETARIRU. R21 shows H or R20, and R22 shows -N= or -C(R25) =. R23, R24, and R25 — OR21, -SR21, -NR 20R21, and — a color photography silver halide ingredient given in any 1 term of claims 1-7 which shows R21 or Cl and is characterized by p containing the cyan coupler of] which shows 1 or 2.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-182326

(P2002-182326A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 C 1/035		G 0 3 C 1/035	C 2 H 0 1 6
1/09		1/09	2 H 0 2 3
1/16		1/16	
1/20		1/20	
1/34		1/34	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-340482(P2001-340482)

(22) 出願日 平成13年11月6日(2001. 11. 6)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 5 0 9 4 . 0

(32) 優先日 平成12年11月7日(2000. 11. 7)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 593194476

アグフアーゲヴェルト, ナームローゼ・フ  
エンノートシャツプ  
ベルギー・ビー2640モルトセル・セブテス  
トラート27

(72) 発明者 クオング・リ

ドイツ・デー50858ケルン・イグニシユ  
トラセ24

(72) 発明者 エドガー・ドラバー

ドイツ・デー51519オーデンタール・シ  
ユトラサーホフ18

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

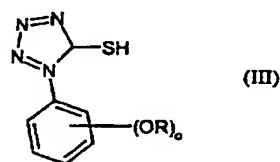
(54) 【発明の名称】 カラー写真ハロゲン化銀材料

(57) 【要約】

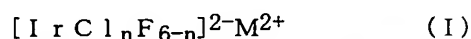
【課題】 デジタル露光およびアナログ露光に適しそし  
て露光時間に無関係な鮮鋭な階調および安定な潜像品質  
により特徴づけられる材料を提供すること。

【解決手段】 現像されてネガを形成することができ、  
ハロゲン化銀の少なくとも95モル%がAgClよりなり、  
そして少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層  
を含有し、そのハロゲン化銀が少なくとも1種の式

(I)、(II) および (III) :



【式中、oは0、1または2を示しそしてRはアルキ  
ル、アリールまたはアラルキルを示す】の化合物を含有  
するカラー写真ハロゲン化銀材料は、走査露光下でそし



【式中、nは0または1～6の整数を示しそしてM<sup>2+</sup>は  
2の正電荷の合計数を有する1または2個のカチオンを  
示す】、



【式中、mは2または3を示しそしてM<sup>m+</sup>はmの正電荷  
の合計数を有する1～3個のカチオンを示す】、

【化1】

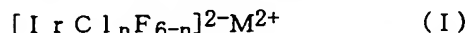
てアナログ露光で、露光時間に依存しない鮮明なコント  
ラストおよび安定な潜像により特徴づけられる。

(2)

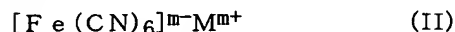
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像されてネガを形成することができ、そして支持体、少なくとも1種のイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1種のマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層、および少なくとも1種のシアンカプラーを含有する少なくとも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含んでなり、そのハロゲン化銀の少なくとも95モル%がAgClよりなるカラー写真ハロゲン化銀材料であって、材料が少なくとも1種の式

(I)、(II) および (III) :

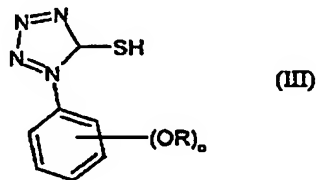


【式中、nは0または1～6の整数を示しそして $\text{M}^{2+}$ は2の正電荷の合計数を有する1または2個のカチオンを示す】、



【式中、mは2または3を示しそして $\text{M}^{m+}$ はmの正電荷の合計数を有する1～3個のカチオンを示す】、

## 【化1】



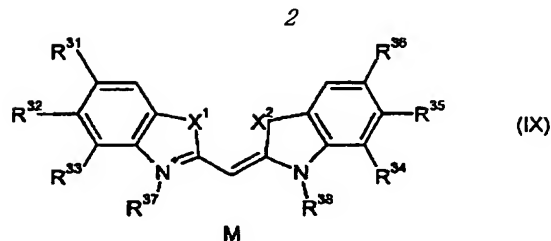
【式中、oは0、1または2を示しそしてRはアルキル、アリールまたはアラルキルを示す】の化合物を含有する少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を含有することを特徴とするカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項2】 化合物 (I) の量が1モルのAgCl当たり10nモル～5μモルの範囲であり、化合物 (II) の量が1モルのAgCl当たり10nモル～10μモルの範囲であり、そして化合物 (III) の量が1モルのAgCl当たり0.1ミリモル～5ミリモルの範囲であることを特徴とする、請求項1に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項3】 ハロゲン化銀が元素の周期表のIVA族の少なくとも1種の金属、VIIIB族の別の金属、もしくはIIB族の金属、またはGa、In、Tl、Ge、Sn、Pb、Re、Au、PrもしくはCeでさらにドーブされていることを特徴とする、請求項1および2に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項4】 ハロゲン化銀乳剤が青感性でありそして少なくとも1種の式IX

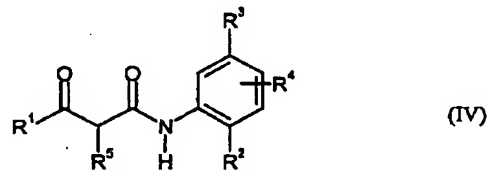
## 【化2】



【式中、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は互いに独立して、SまたはSeを示し、R<sup>31</sup>～R<sup>36</sup>は互いに独立して、水素原子もしくはハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、アリールまたはヘタリール基を示すか、或いはR<sup>31</sup>およびR<sup>32</sup>またはR<sup>32</sup>およびR<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>およびR<sup>35</sup>またはR<sup>35</sup>およびR<sup>36</sup>は縮合ベンゼン、ナフタレンまたは複素環式環の残員を示し、R<sup>37</sup>およびR<sup>39</sup>は互いに独立して、アルキル、スルホアルキル、カルボキシアルキル、 $-(\text{CH}_2)_1\text{SO}_2$ 、 $\text{R}^{39}\text{SO}_2$ -アルキル、 $-(\text{CH}_2)_1\text{SO}_2\text{R}^{39}\text{CO}$ -アルキル、 $-(\text{CH}_2)_1\text{COR}^{39}\text{SO}_2$ -アルキルまたは $-(\text{CH}_2)_1-\text{COR}^{39}\text{CO}$ -アルキル基を示し、R<sup>39</sup>は-N-または-NH-を示し、1は1～6の整数を示し、そしてMは電荷均等化に必要であり得る対イオンを示す】の化合物を含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項5】 少なくとも1つの青感性層が少なくとも1種の式IV

## 【化3】



【式中、R<sup>1</sup>はアルキル、アルコキシ、アリールまたはヘタリールを示し、R<sup>2</sup>はアルコキシ、アリールオキシまたはハロゲンを示し、R<sup>3</sup>は $-\text{CO}_2\text{R}^6$ 、 $-\text{CONR}^6$ 、 $-\text{NHCO}_2\text{R}^6$ 、 $-\text{NHSO}_2-\text{R}^6$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^6$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}^6$ または $-\text{NHCOR}^6$ を示し、R<sup>4</sup>は水素または置換基を示し、R<sup>5</sup>は水素またはカップリング中に分離されうる基を示し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、互いに独立して、水素、アルキルまたはアリールを示しそしてR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>基の1つはバラスト基である】のイエローカプラーを含有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

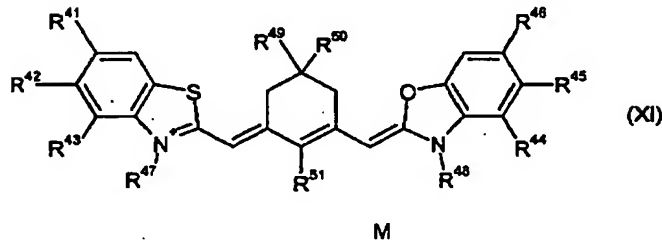
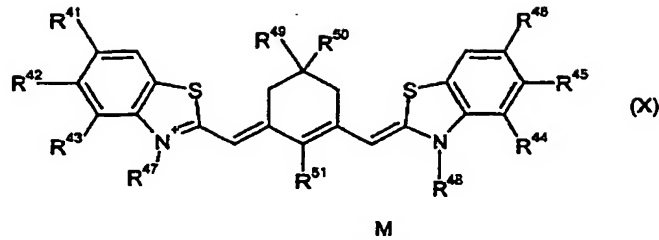
【請求項6】 ハロゲン化銀乳剤が赤感性でありそして少なくとも1種の式XまたはXI

## 【化4】

(3)

3

4

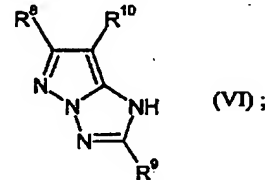
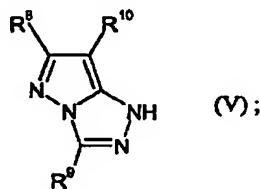


[式中、 $R^{41} \sim R^{46}$ は互いに独立して、 $R^{31} \sim R^{36}$ と同じ意味を有し、 $R^{47}$ および $R^{48}$ は互いに独立して、 $R^{37}$ および $R^{38}$ と同じ意味を有し、 $R^{49}$ および $R^{50}$ は互いに独立して、水素原子またはアルキルもしくはアリール基を示し、 $R^{51}$ は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を示し、そしてMは電荷均等化に必要であり得る対イ \*

\* オンを示す] の化合物を含有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

【請求項7】 少なくとも1つの緑感性層が少なくとも1種の式VまたはVI

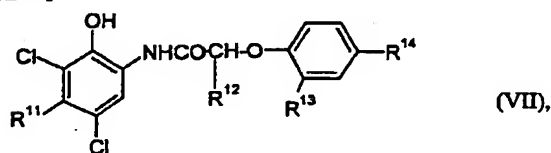
【化5】



[式中、 $R^8$ および $R^9$ は互いに独立して、水素、アルキル、アラルキル、アリール、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アミノ、アニリノ、アシルアミノ、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカルバモイルまたはアルキルスルファモイルを示し、ここでこれらの基はさらに置換されていてもよくそしてここでこれらの基の少なくとも1つはバラスト基を含有し、そして $R^{10}$ は水素または発色カップリング中に分離されうる基を示す] のマゼンタカプラーを含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

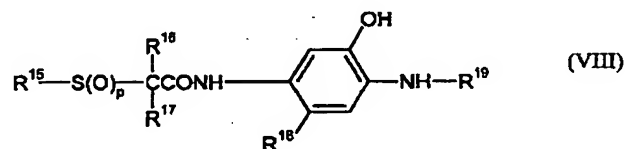
【請求項8】 少なくとも1つの赤感性層が少なくとも1種の式VIIまたはVIII

【化6】



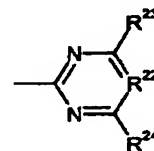
[式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は互いに独立して、水素または $C_1 \sim C_6$ アルキル基を示す]、

【化7】



[式中、 $R^{15}$ はアルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、 $R^{16}$ および $R^{17}$ はH、アルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、 $R^{18}$ はHまたは発色現像条件下で分離されうる基を示し、 $R^{19}$ は $-\text{COR}^{20}$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^{20}$ 、 $-\text{CONR}^{20}\text{R}^{21}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{20}\text{R}^{21}$ 、 $-\text{CO}-\text{CO}_2\text{R}^{20}$ 、 $-\text{COCONR}^{20}\text{R}^{21}$ または式

【化8】



の基を示し、 $R^{20}$ はアルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、 $R^{21}$ はHまたは $R^{20}$ を示し、 $R^{22}$ は $-\text{N}=\text{N}-$ または $-\text{C}(\text{R}^{25})=$ を示し、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ およ



(4)

5

びR<sup>25</sup>はOR<sup>21</sup>、-SR<sup>21</sup>、-NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、-R<sup>21</sup>またはC1を示し、そしてpは1または2を示す]のシアンカプラーを含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のカラー写真ハロゲン化銀材料。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、現像されてネガを形成することができ、そして支持体、少なくとも1種のイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感性ハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1種のマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感性ハロゲン化銀乳剤層、および少なくとも1種のシアンカプラーを含有する少なくとも1つの赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含んでなり、そのハロゲン化銀乳剤の少なくとも95%がAgClよりなり、そして走査露光およびアナログ露光下で、露光時間に依存しない鮮明なコントラストおよび安定な潜像により特徴づけられるカラー写真ハロゲン化銀材料に関する。

【0002】「デジタル印刷物」(“digital prints”)を製造するためには、写真材料を走査写真露光装置に挿入し、そこで露光装置が像情報材料を写真材料上に画素毎に、線毎にまたは領域毎に、高強度の(典型的にはレーザーからの、発光ダイオード(LEDs)からの、DMD(デジタルマイクロミラー装置)と称する装置からのまたは匹敵する装置からの)指定された光線を用いてそして1画素当たり非常に短い露光時間(ナノないしマイクロ秒の桁)で露光する。特に高濃度では、線消滅の問題が起きる。これは像中で端部のぼやけた描写により明らかになり、そこでは対象中の濃度における大きな差(例えば筆記文字)が存在し、そして写真的には「ブルーム」(“bloom”)、「カラーフリンジ生成」(“colour fringe formation”)、「ブレ」(“blurring”)などと記載される。これがこの写真材料の使用可能な濃度範囲を限定する。従って、LEDまたはレーザーを含んでなる走査写真露光装置中で高い像品質の「デジタル印刷物」の製造用写真材料は高い色濃度においてわずかな程度しか線消滅(黒化)を示してはならない。

## 【0003】

【従来の技術】高強度の(典型的にはガスもしくはダイオードレーザーからの、LEDからのまたは匹敵する装置からの)指定された光線および1画素当たりの非常に短い露光時間(典型的にはナノないしマイクロ秒の桁)で画素毎の露光中にカラーフリンジの生成なしにより高い色濃度を得るためには、使用するカラーネガ紙の感光層の階調が使用する露光時間の範囲にわたることができるだけ鮮鋭であるべきであることがEP 774 689から知られている。

【0004】ハロゲン化銀に対して元素の周期表のII族およびVIII族の遷移金属の金属イオンをドーピングすること

6

により数秒または数ミリ秒の露光範囲内の階調を鮮鋭化しうることがEP 350 046およびUS 5 500 329から知られている。

【0005】さらに、塩化銀または塩化-臭化銀乳剤に対するイリジウムおよび鉄の化合物のドーピングが連続的化学工程中の写真品質の変動を減じうることもEP 350 046から知られている。

【0006】さらに、塩化銀または塩化臭化銀乳剤に対する他の化合物または他の手段と組み合わせたイリジウムおよび鉄の化合物のドーピングが乳剤の相反則不軌を減じうることはJP 3 188 437、EP 476 602、JP 4 204 941、JP 4 305 644、EP 816 918およびEP 952 484から知られている。

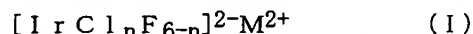
【0007】しかしながら、これらの手段を使用する場合には最も重要な写真品質の1つ、すなわち潜像安定性が満足のいくものでないことが見いだされた。

## 【0008】

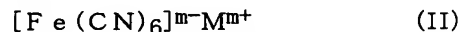
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、デジタル露光およびアナログ露光に適しそして露光時間に無関係な鮮鋭な階調および安定な潜像品質により特徴づけられる材料を提供することであつた。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】この目的は、驚くべきことに、冒頭に記載したカラー写真材料が、少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層を含有し、それが少なくとも1種の式(I)、(II)および(III)：



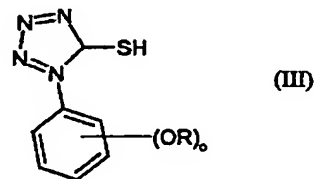
【式中、nは0または1～6の整数を示しそしてM<sup>2+</sup>は2の正電荷の合計数を有する1または2個のカチオンを示す】、



【式中、mは2または3を示しそしてM<sup>m+</sup>はmの正電荷の合計数を有する1～3個のカチオンを示す】、

## 【0010】

### 【化9】



【0011】【式中、oは0、1または2を示しそしてRはアルキル、アリールまたはアラルキルを示す】の化合物を含有する場合に達成される。

【0012】本発明に従い使用される乳剤は好ましくは簡単なダブルジェット法により、予備沈澱および沈澱を含むダブルジェット法により、または組み合わせダブルジェット-再溶解法のいずれかにより製造される。

【0013】ハロゲン化銀乳剤は好ましくは少なくとも

(5)

2つの異なる区域を含んでなるハロゲン化銀粒子を含有し、そこではAgNO<sub>3</sub>溶液およびハロゲン化物溶液、本質的には塩化物溶液を使用するダブルジェット法により核が製造され、そして非常に微細な粒子状のハロゲン化銀乳剤（いわゆるマイクロレート(micrate)乳剤）を予備沈澱物上で再溶解させることにより沈澱が製造される。

【0014】ダブルジェット法では、式(I)および(II)の化合物は好ましくはハロゲン化物溶液を介して導入される。

【0015】ダブルジェット再溶解法では、式(I)の化合物はマイクロレート乳剤を介して導入され、そして式(II)の化合物は二重噴射沈澱中にハロゲン化物溶液を介して導入され、或いは両方の化合物がマイクロレート乳剤を介して導入される。

【0016】式(III)の化合物は好ましくは化学熟成前にまたは最中に加えられる。

【0017】ハロゲン化銀乳剤の1モルのAg当たり下記の量が好ましく使用される：

10nモル～5μモルの式(I)の化合物

10nモル～10μモルの式(II)の化合物

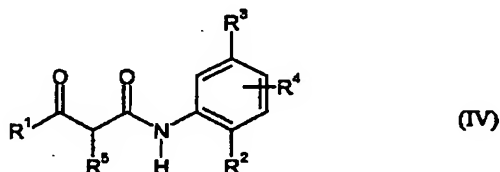
0.1nモル～5μモルの式(III)の化合物。

【0018】1つの好ましい態様では、式(IV)、(V)、(VI)および(VII)のイエローカプラー、マゼンタカプラーおよびシアンカプラーが使用される。

イエローカプラー

【0019】

【化10】

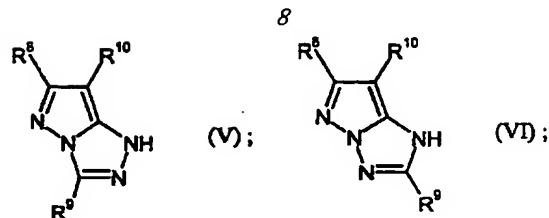


【0020】[式中、R<sup>1</sup>はアルキル、アルコキシ、アリールまたはヘタリールを示し、R<sup>2</sup>はアルコキシ、アリールオキシまたはハロゲンを示し、R<sup>3</sup>は-CO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-CONR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>、-NHCO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>、-NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-R<sup>6</sup>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>、-SO<sub>2</sub>NHCOR<sup>6</sup>または-NHCOR<sup>6</sup>を示し、R<sup>4</sup>は水素または置換基を示し、R<sup>5</sup>は水素またはカップリング中に分離されうる基を示し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、互いに独立して、水素、アルキルまたはアリールを示しそしてR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>基の1つはバラスト基である]。

マゼンタカプラー

【0021】

【化11】



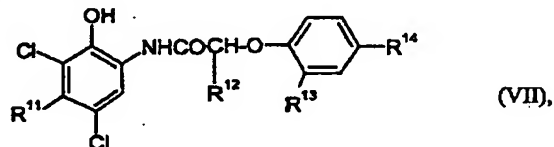
【0022】[式中、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、互いに独立して、水素、アルキル、アラルキル、アリール、アリールオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、アミノ、アニリノ、アシルアミノ、シアノ、アルコキシカルボニル、アルキルカルバモイルまたはアルキルスルファモイルを示し、ここでこれらの基はさらに置換されていてもよくそしてここでこれらの基の少なくとも1つはバラスト基を含有し、そしてR<sup>10</sup>は水素または発色カップリング中に分離されうる基を示す]。

【0023】R<sup>8</sup>は好ましくはtert-ブチルであり、R<sup>10</sup>は好ましくは塩素である。

シアンカプラー

【0024】

【化12】



【0025】[式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、互いに独立して、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキルを示す]。

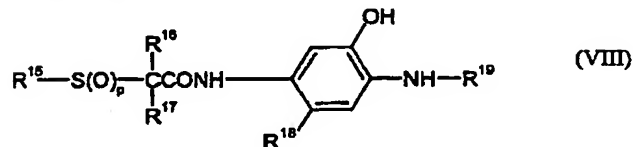
【0026】R<sup>11</sup>は好ましくはCH<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>である。

【0027】R<sup>12</sup>は好ましくはC<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>アルキルである。

【0028】R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は好ましくはt-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>またはt-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>である。

【0029】

【化13】



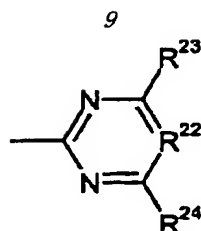
【0030】[式中、R<sup>15</sup>はアルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>はH、アルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、R<sup>18</sup>はHまたは発色現像条件下で分離されうる基を示し、R<sup>19</sup>は-COR<sup>20</sup>、-CO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>、-CONR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>、-CO-CO<sub>2</sub>R<sup>20</sup>、-COCONR<sup>20</sup>R<sup>21</sup>または式

【0031】

【化14】

50

(6)



【0032】の基を示し、 $R^{20}$ はアルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリールを示し、 $R^{21}$ はHまたは $R^{20}$ を示し、 $R^{22}$ は $-N=$ または $-C(R^{25})=$ を示し、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ および $R^{25}$ は $OR^{21}$ 、 $-SR^{21}$ 、 $-NR^{20}R^{21}$ 、 $-R^{21}$ またはC1を示し、そしてpは1または2を示す】。

【0033】式(VIII)の中では、下記の群のカプラーが好ましい：

(1) pが1を示しそして $R^{15} \sim R^{25}$ が上記の意味を有するカプラー。

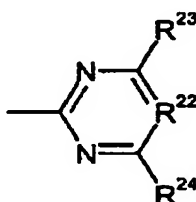
(2) pが2を示し、 $R^{19}$ が $-CO-R^{26}$ を示しそして $R^{26}$ がアルケニルまたはヘタリールを示し、そして $R^{15} \sim R^{18}$ が上記の意味を有するカプラー。

(3) pが2を示し、 $R^{19}$ が $-SO_2R^{27}$ 、 $-SO_2N(R^{27})_2$ 、 $-CO_2R^{27}$ 、 $-COCO_2-R^{27}$ または $-COCO-N(R^{27})_2$ を示し、そして $R^{27}$ がアルキル、アリール、アルケニルまたはヘタリールを示し、そして $R^{15} \sim R^{18}$ が上記の意味を有するカプラー。

(4) pが2を示し、そして $R^{19}$ が式

【0034】

【化15】

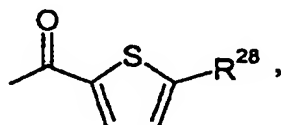


【0035】の基を示し、そして $R^{15} \sim R^{18}$ および $R^{22} \sim R^{24}$ が上記の意味を有するカプラー。

(5) pが2を示しそして $R^{19}$ が式

【0036】

【化16】



10

【0037】の基を示し、ここで $R^{28}$ がH、C1、CN、Br、F、 $-COR^{29}$ 、 $-CONHR^{29}$ または $CO_2R^{29}$ を示し、そして $R^{29}$ がアルキルまたはアリールを示すカプラー。

【0038】式(VIII)および化合物(1)～(5)において、置換基は下記の好ましい意味を有する： $R^{15}$ はアルキルまたはアリールを示し、 $R^{16}$ および $R^{17}$ はH、アルキルまたはアリールを示し、 $R^{18}$ はH、C1、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルチオまたはアリールチオを示し、 $R^{22}$ は $-N=$ を示し、 $R^{23}$ および $R^{24}$ は $-OR^{21}$ 、 $-NR^{20}R^{21}$ 、 $-C1$ を示す。

【0039】下記の意味が極めて特に好ましい： $R^{17}$ はHを示し、そして $R^{20}$ はアルキルおよび/またはアリールを示す。

【0040】アルキルおよびアルケニル基は直鎖状、分枝鎖状または環式であることができそしてそれら自体置換されていてよい。

【0041】アリールおよびヘタリール基はそれら自体置換されていてよく、ここでアリールは特にフェニルを示す。

【0042】アルキル、アルケニル、アリールまたはヘタリール基のための可能な置換基は、アルキル、アルケニル、アリール、ヘタリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルケニルオキシ、ヒドロキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ハロゲン、シアノ、アシル、アシルオキシおよびアシルアミノを包含し、ここでアシル基は脂肪族、オレフィン系または芳香族カルボン酸、炭酸、カルバミン酸、スルホン酸、スルホンアミド酸、スルフィン酸、リン酸、ホスホン酸もしくは亜リン酸に由来することができる。

【0043】式VIIのシアンカプラーの例は下記のものを包含する：VII-1、ここで $R^{11}=C_2H_5$ 、 $R^{12}=n-C_4H_9$ 、 $R^{13}=R^{14}=t-C_4H_9$ 、VII-2、ここで $R^{11}=R^{12}=C_2H_5$ 、 $R^{13}=R^{14}=t-C_5H_{11}$ 、VII-3、ここで $R^{11}=C_2H_5$ 、 $R^{12}=n-C_3H_7$ 、 $R^{13}=R^{14}=t-C_5H_{11}$ 、VII-4、ここで $R^{11}=CH_3$ 、 $R^{12}=C_2H_5$ 、 $R^{13}=R^{14}=t-C_5H_{11}$ 。

【0044】p=2である式(VIII)のシアンカプラー類の例は下記のものを包含する：

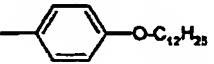
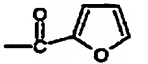
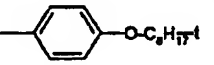
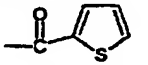
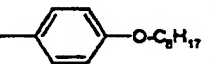
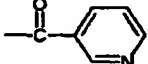
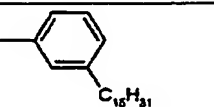
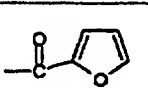

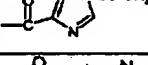
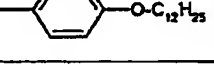
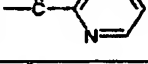
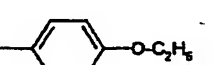
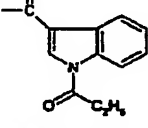
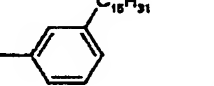
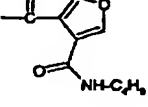
【0045】

【表1】

(7)

11

12

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>18</sup>
VIII -1	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			-Cl
VIII -2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			-H
VIII -3	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H			-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - SCH <sub>2</sub> COOH
VIII -4	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			-Cl
VIII -5	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>		-Cl
VIII -6	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	-C <sub>12</sub> H <sub>27</sub>		-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - COOH
VIII -7	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			-O-CH <sub>2</sub> - COOCH <sub>3</sub>
VIII -8	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H			-Cl
VIII -9	-C <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	H			-Cl

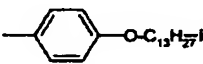
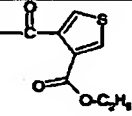
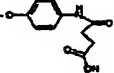
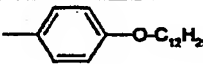
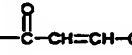

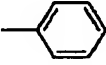

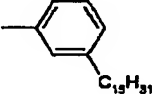
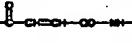
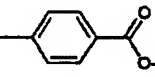
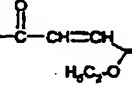
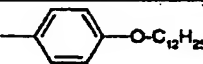
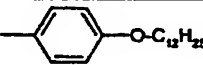
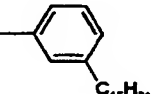
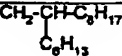
【0046】

【表2】

(8)

13

14

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>18</sup>
VIII -10	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>			
VIII -11	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			-Cl
VIII -12	-7x-B	H	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>		H
VIII -13	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H			-Cl
VIII -14	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H			-OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>
VIII -15	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>			-Cl
VIII -16	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		-SO <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-Cl
VIII -17	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		-CO-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -I	-Cl
VIII -18	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -I	H		-CO-CO-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	-OCH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>
VIII -19	-7x-B	H		-SO <sub>2</sub> -NH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -I	H

【0047】

【表3】

(9)

15

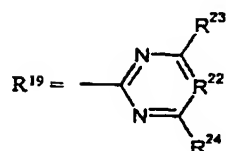
16

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>18</sup>
VIII-20	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H			H
VIII-21	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		-CO-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Cl
VIII-22	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H		-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-Cl
VIII-23	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-SO <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH
VIII-24	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H		-CO-O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-Cl
VIII-25	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			Cl
VIII-26	-CH <sub>3</sub>	H			Cl
VIII-27	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			Cl

【0048】 p = 2 でありそして

【0049】

【化17】

【0050】である式 (VIII) のシアンカブラーの例は  
下記のものを包含する：

【0051】

【表4】

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>23</sup>	R <sup>24</sup>	R <sup>22</sup>	R <sup>18</sup>
VIII-28	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	-N=	-C-
VIII-29	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H				-N=	-Cl
VIII-30	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-N=	-Cl
VIII-31	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H		-Cl	-NH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C(NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )=	H
VIII-32	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	-N=	-OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>

【0052】

【表5】

(10)

17

18

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>23</sup>	R <sup>24</sup>	R <sup>22</sup>	R <sup>18</sup>
VIII-33	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		-NH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-NH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C(N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> )=	-Cl
VIII-34	H	H		-OCH <sub>3</sub>	-NH-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-N=	-S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH
VIII-35	-Cl <sub>3</sub>	H		-Cl	 -N-(CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> -	-N=	-Cl

【0053】 p = 1であるシアンカプラーの例は下記の  
ものを包含する： \* 【0054】

\* 【表6】

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>18</sup>
VIII-36	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			-Cl
VIII-37	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H		-CO-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-Cl
VIII-38	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H			-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -S- CH <sub>2</sub> COOH
VIII-39	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>			H
VIII-40	-7xニル	H			-Cl

【0055】

【表7】

(11)

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>18</sup>
VIII-41	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			H
VIII-42	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H			
VIII-43	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>		-Cl
VIII-44	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		-SO <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-Cl
VIII-45	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	H	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>		-O-CH <sub>2</sub> -COO-CH <sub>3</sub>

【0056】

\* \* 【表 8】

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>18</sup>
VIII-46	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -				-Cl
VIII-47	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-CO-O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -i	H
VIII-48	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	-CO-CO-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	
VIII-49	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H		-CO-CH=CH-CO-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-Cl
VIII-50	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			-Cl
VIII-51	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H			H

【0057】

【表 9】



(12)

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>18</sup>
VIII-52	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H			-Cl
VIII-53	-CH <sub>3</sub>	H			-Cl
VIII-54	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			H
VIII-55	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			-Cl
VIII-56	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			Cl
VIII-57	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H			Cl

【0058】

\* \* 【表10】

番号	R <sup>16</sup>	R <sup>17</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>19</sup>	R <sup>18</sup>
VIII-58	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			H
VIII-59	-H	H			Cl
VIII-60	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H			Cl

【0059】式(VIII)のシアンカプラーはUS 5 6 8 6 2 3 5に示された工程により製造される。

ものを包含する：

【0061】

【0060】式(V)のマゼンタカプラーの例は下記の

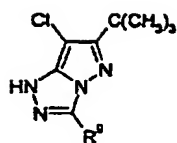
【表11】

40

(13)

23

24



加77	R <sup>9</sup>
V-1	-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>
V-2	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
V-3	
V-4	
V-5	
V-6	
V-7	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NHCOC <sub>13</sub> H <sub>27</sub>
V-8	
V-9	

【0062】

【表12】

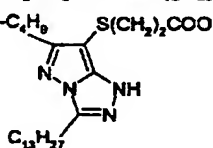

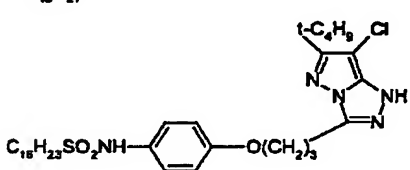
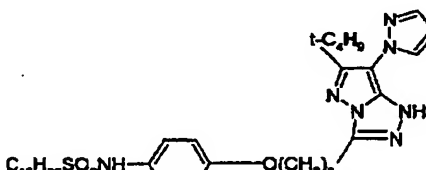
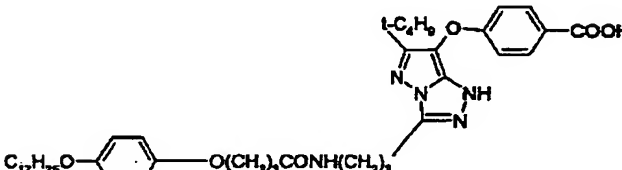
(14)

25 カブテ	26 R <sup>9</sup>
V-10	$-(CH_2)_3O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
V-11	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{t-C}_8\text{H}_{17})\text{OCH}_2\text{COOH}$
V-12	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
V-13	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHC}_{12}\text{H}_{25}$
V-14	$-(\text{CH}_2)_3\text{NHSO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
V-15	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{t-C}_8\text{H}_{17})$
V-16	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{t-C}_8\text{H}_{17})\text{O-CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3$
V-17	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSO}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{t-C}_8\text{H}_{17})$ $(\text{CH}_2)_2$ $\text{COOH}$
V-18	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{SO}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
V-19	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{t-C}_8\text{H}_{17})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

【0063】

【表13】

(15)

27 カプラー	28 R <sup>9</sup>
V-20	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$
V-21	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOC}_{12}\text{H}_{25}$
並びに	$\text{t-C}_4\text{H}_9$  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
V-22	 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
V-23	 $\text{t-C}_4\text{H}_9$ $\text{Cl}$ $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$
V-24	 $\text{t-C}_4\text{H}_9$ $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$
V-25	 $\text{t-C}_4\text{H}_9$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2-$

【0064】式 (VI) のマゼンタカプラーの例は下記のものを包含する：

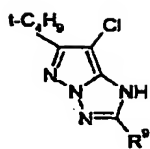
【0065】

【表14】

(16)

29

30



番号	$R^9$
VI-1	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29}$
VI-2	$-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_5\text{H}_{11})_2$ $\text{C}_2\text{H}_5$
VI-3	$-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOOCHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5$
VI-4	$-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_5\text{H}_{11})_2$
VI-5	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_5\text{H}_{11})_2$
VI-6	$-(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCHO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t-C}_5\text{H}_{11})_2$ $\text{C}_2\text{H}_5$
VI-7	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOO}-\text{CH}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$

【0066】

【表15】

(17)

31

32

加付	R <sup>9</sup>
VI-8	
VI-9	
VI-10	
VI-11	
VI-12	
VI-13	
VI-14	
VI-15	
VI-16	
VI-17	

【0067】

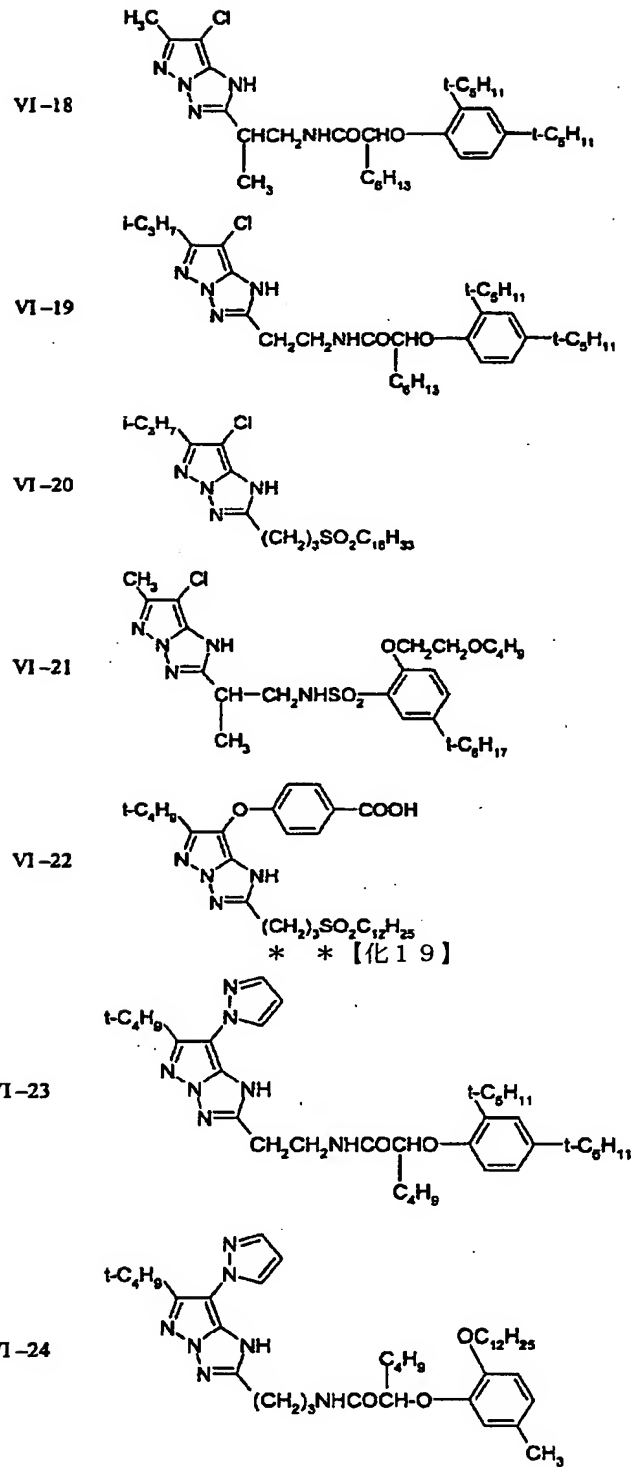
【化18】

(18)

33

並びに

34



【0068】

【0069】式 (IV) のイエローカプラーの例は下記のものを包含する：

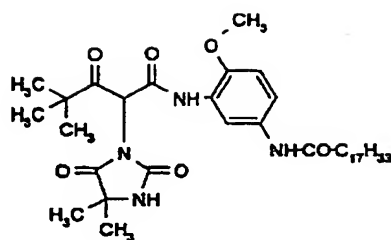
【0070】  
【化20】

(19)

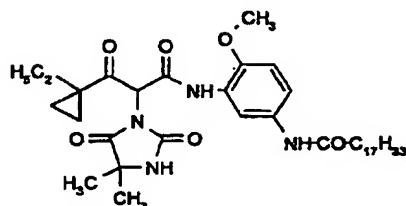
35

36

IV-1



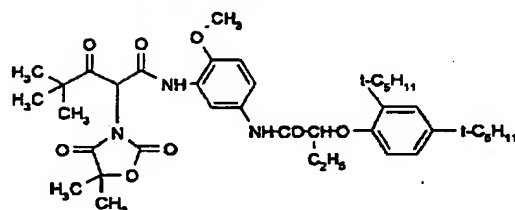
IV-2



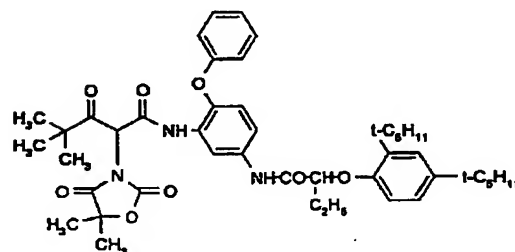
【0071】

\* \* 【化21】

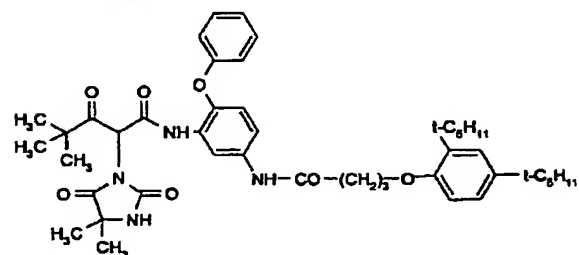
IV-3



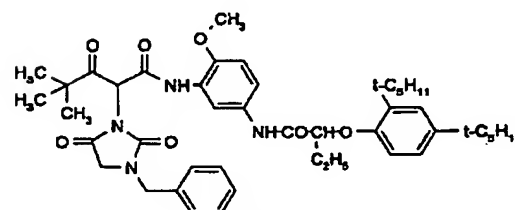
IV-4



IV-5



IV-6



【0072】

【化22】

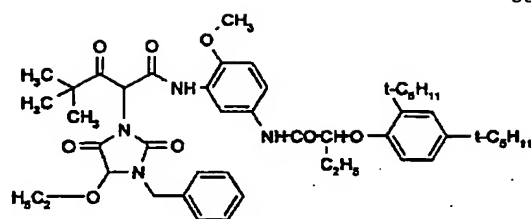


(20)

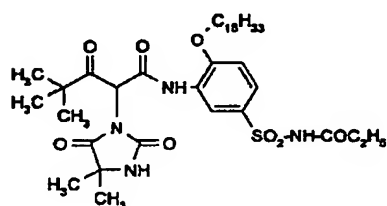
37

38

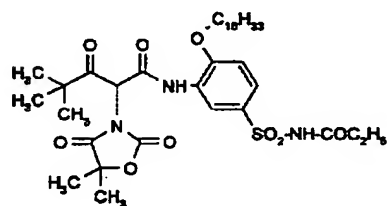
IV-7



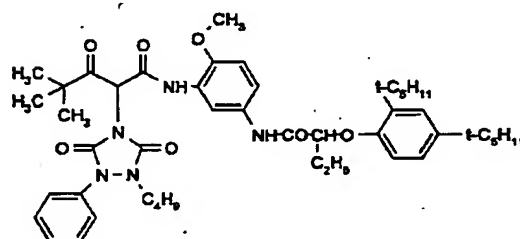
IV-8



IV-9



IV-10



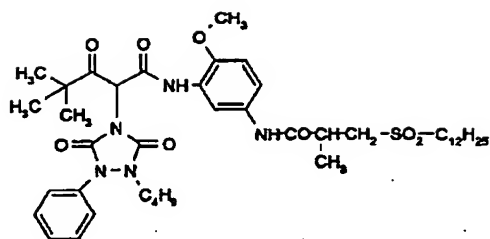
【0073】

【化23】

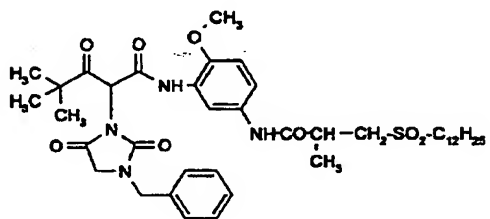
(21)

39

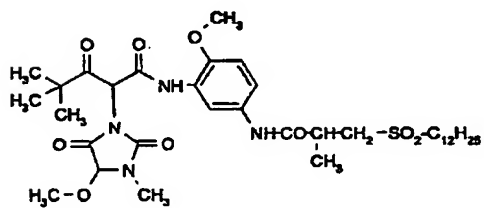
IV-11



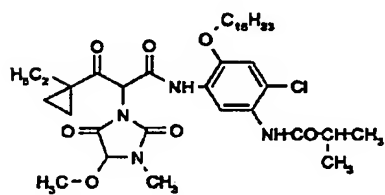
IV-12



IV-13



IV-14



【 0 0 7 4 】

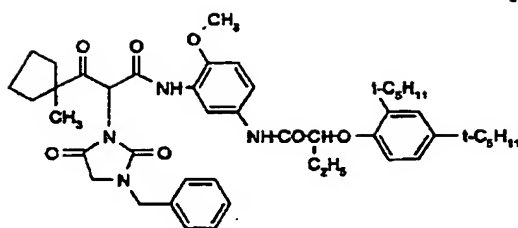
【化 2 4】

(22)

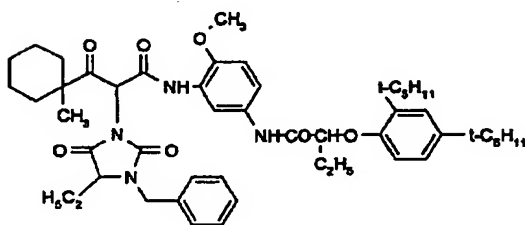
41

42

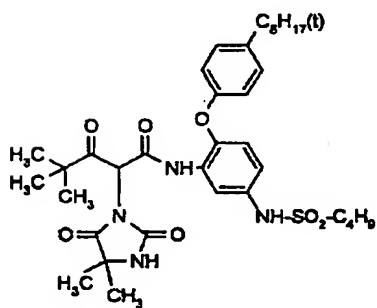
IV-15



IV-16



IV-17



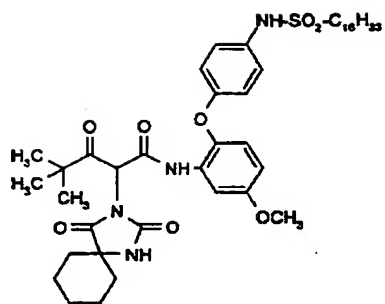
【0075】

【化25】

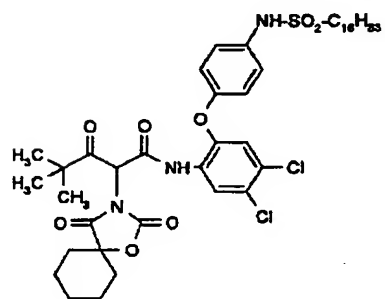
(23)

43

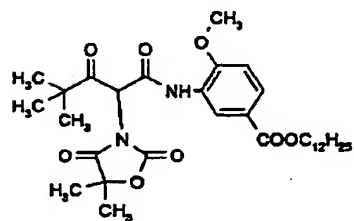
IV-18



IV-19



IV-20

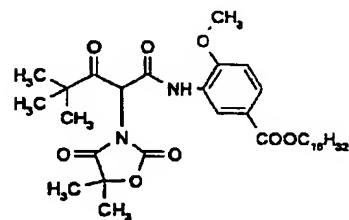


【0076】

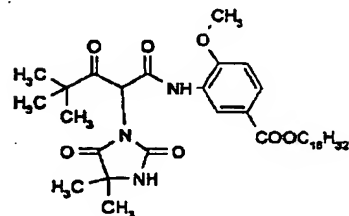
【化26】

44

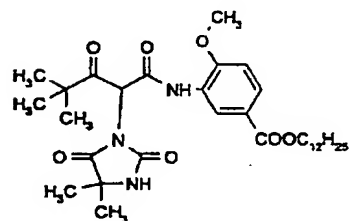
IV-21



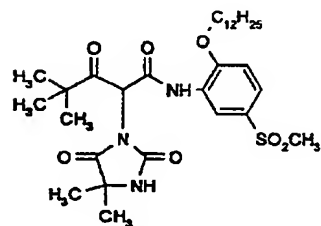
IV-22



IV-23



IV-24



【0077】

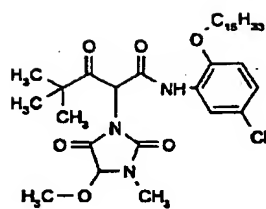
【化27】

(24)

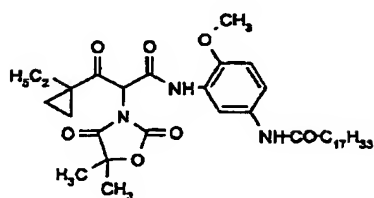
45

46

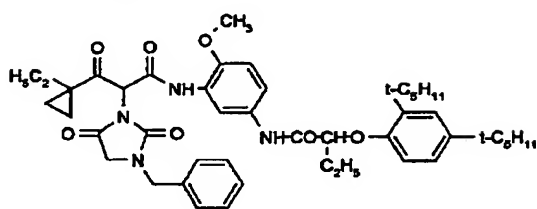
IV-25



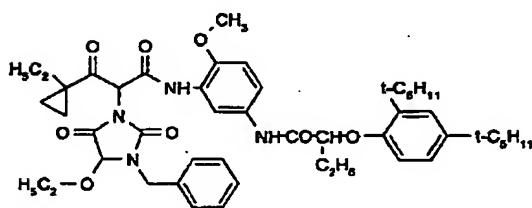
IV-26



IV-27



IV-28



【0078】

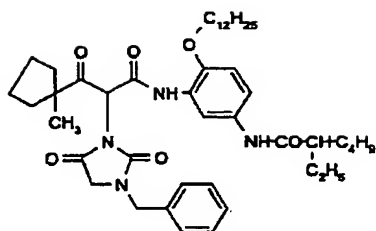
【化28】

(25)

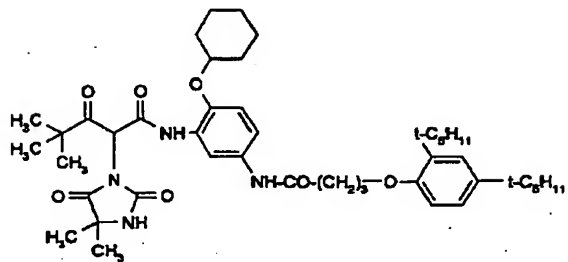
47

48

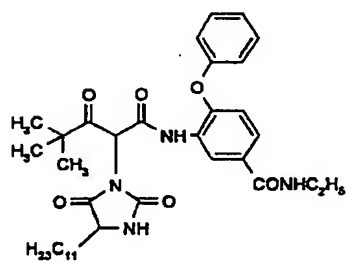
IV-29



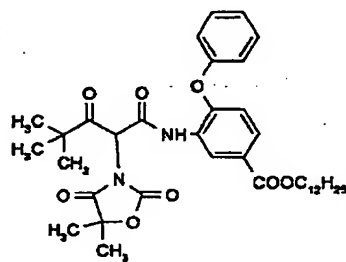
IV-30



IV-31



IV-32



【0079】

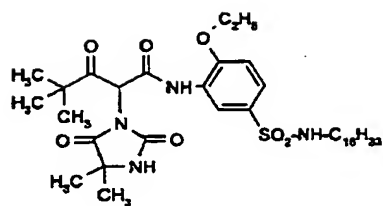
【化29】

(26)

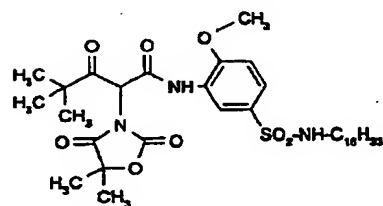
49

50

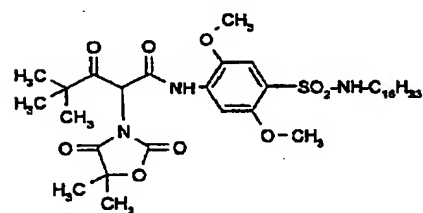
IV-33



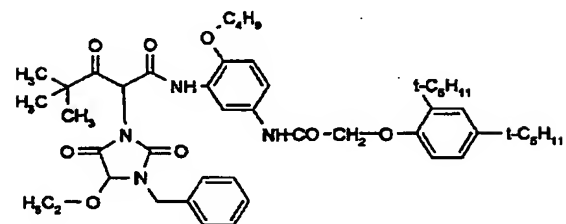
IV-34



IV-35



IV-36



【0080】

【化30】

(27)

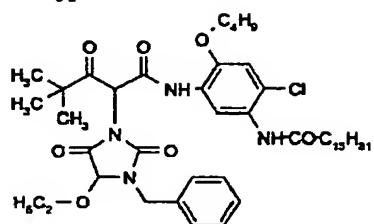
52

51

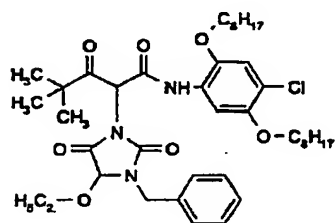
【0081】

【化31】

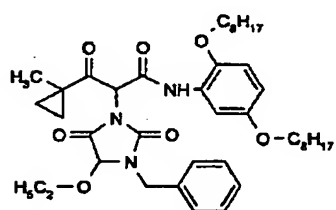
IV-37



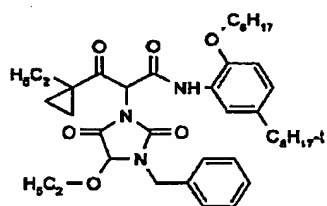
IV-38



IV-39



IV-40



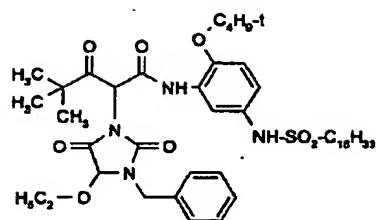


(28)

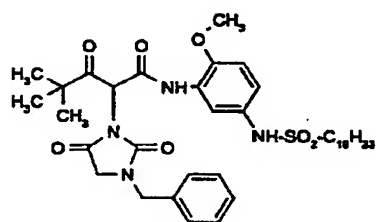
53

54

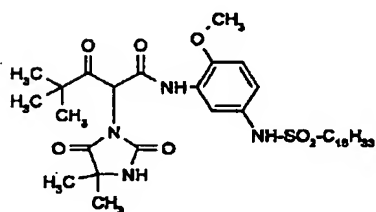
IV-41



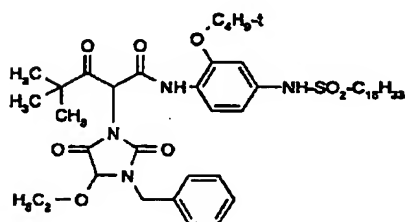
IV-42



IV-43



IV-44



【0082】

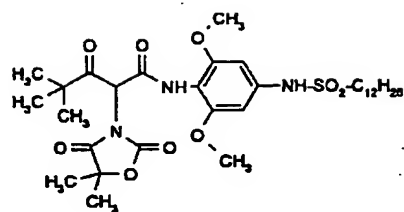
30 【化32】

(29)

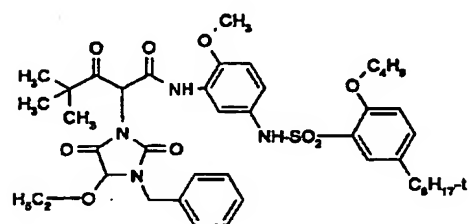
55

56

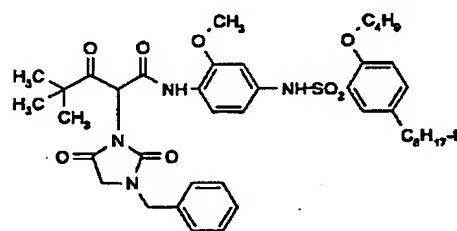
IV-45



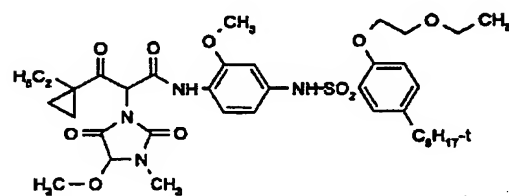
IV-46



IV-47



IV-48



【0083】

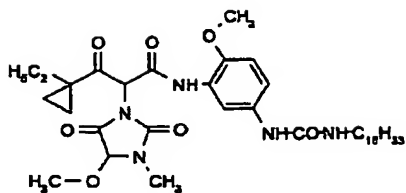
【化33】

(30)

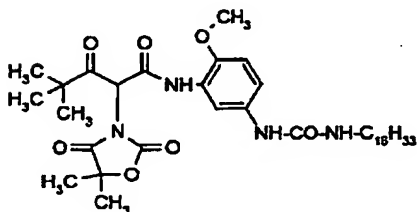
57

58

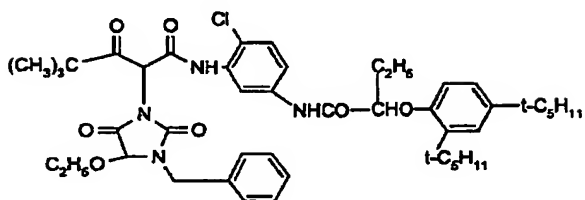
IV-49



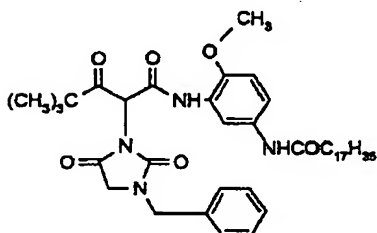
IV-50



IV-51



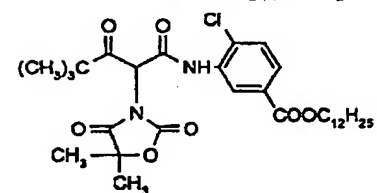
IV-52



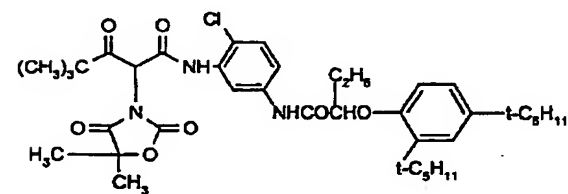
【0084】

\* \* 【化34】

IV-53



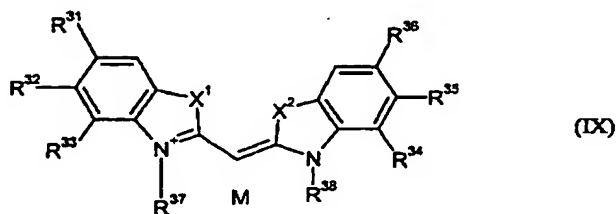
IV-54



【0085】式IXの化合物が青色増感剤として特に使用される。

【0086】

【化35】

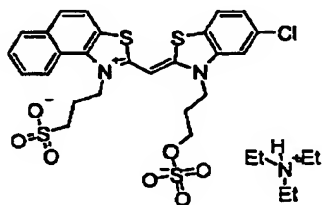


(31)

59

【0087】 [式中、 $X^1$ および $X^2$ は互いに独立して、SまたはSeを示し、 $R^{31} \sim R^{36}$ は互いに独立して、水素原子もしくはハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、アリールまたはヘタリール基を示すか、或いは $R^{31}$ および $R^{32}$ または $R^{32}$ および $R^{33}$ 、 $R^{34}$ および $R^{35}$ または $R^{35}$ および $R^{36}$ は縮合ベンゼン、ナフタレンまたは複素環式環の残員を示し、 $R^{37}$ および $R^{39}$ は互いに独立して、アルキル、スルホアルキル、カルボキシアルキル、 $-(CH_2)_1SO_2R^{39}SO_2$ -アルキル、 $-(CH_2)_1SO_2R^{39}CO$ -アルキル、 $-(CH_2)_1COR^{39}SO_2$ -アルキルまたは $-(CH_2)_1-COR^{39}CO$ -アルキル基を示し、 $R^{39}$ は-N-または-NH-を示し、1は1~6の\*

IX-1



【0091】

60

\* 整数を示し、そしてMは電荷均等化に必要であり得る対イオンを示す]。

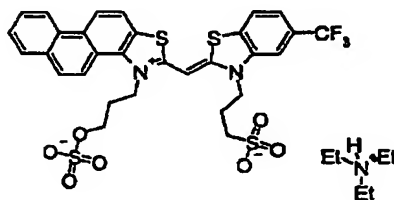
【0088】  $R^{31} \sim R^{36}$ は、互いに独立して、好ましくはH、アルキル、F、Cl、Br、 $CF_3$ 、 $OCH_3$ 、フェニルを示すか、或いは $R^{31}$ および $R^{32}$ または $R^{32}$ および $R^{33}$ 、 $R^{34}$ および $R^{35}$ または $R^{35}$ および $R^{36}$ は縮合ベンゼンまたはナフタレン環の残員を示す。

【0089】 適する青色増感剤の例は下記の化合物を包含し、ここで「Et」はエチルを表す：

10 【0090】

【化36】

IV-2

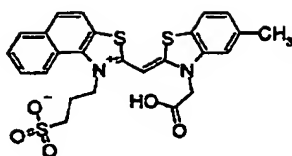


【化37】

(32)

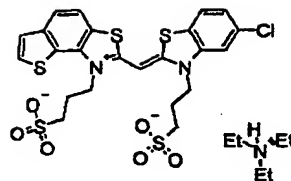
61

IX-3

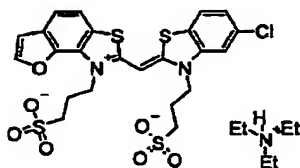


62

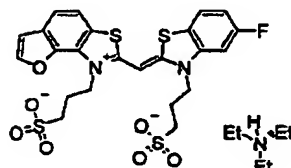
IX-4



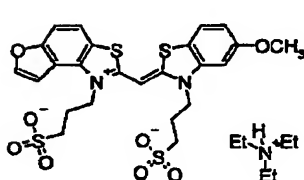
IX-5



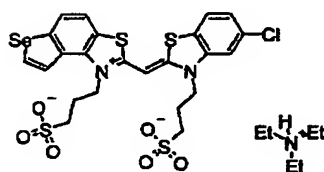
IX-6



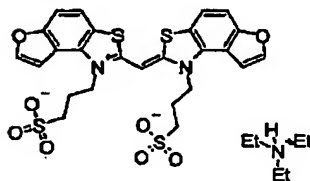
IX-7



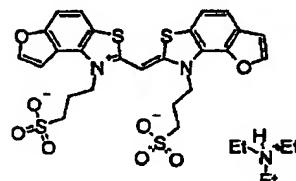
IX-8



IX-9



IX-10



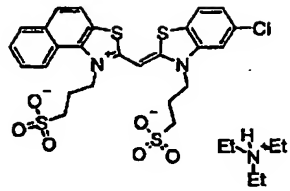
【0092】

【化38】

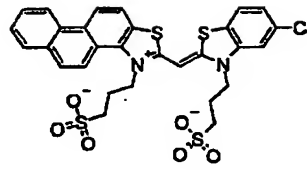
(33)

63

IX-11

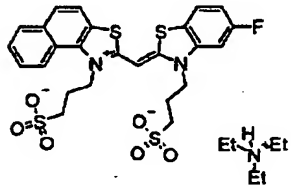


IX-12

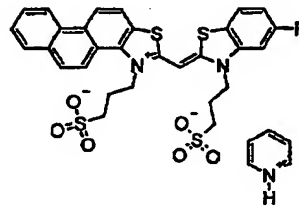


64

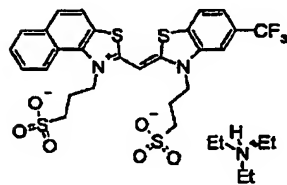
IX-13



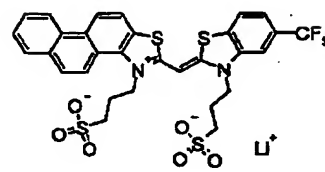
IX-14



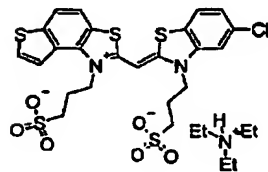
IX-15



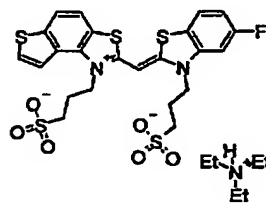
IX-16



IX-17



IX-18



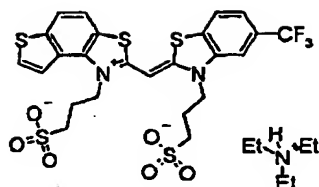
【0093】

【化39】

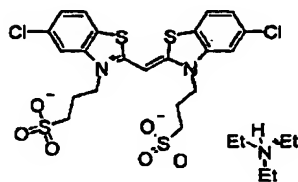
(34)

65

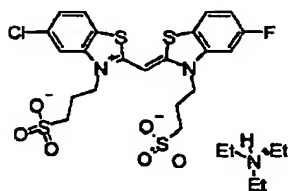
IX-19



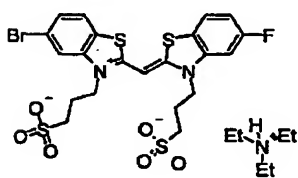
IX-21



IX-23



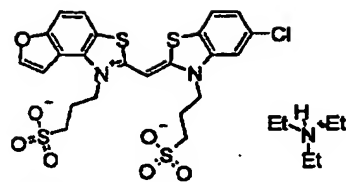
IX-25



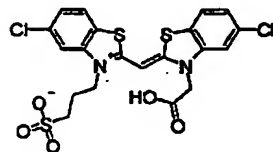
【0094】

66

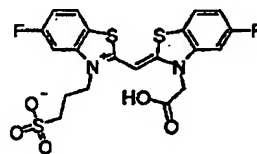
IX-20



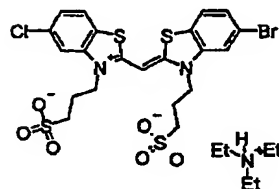
IX-22



IX-24



IX-26

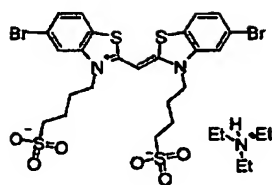


【化40】

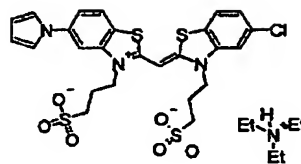
(35)

67

IX-27

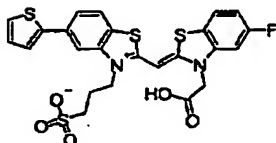


IX-28

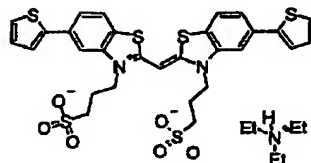


68

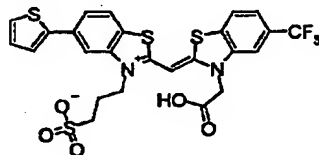
IX-29



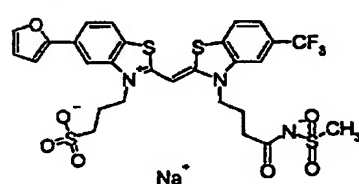
IX-30



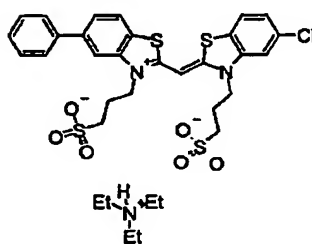
IX-31



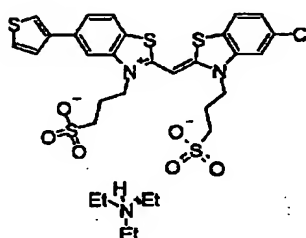
IX-32



IX-33



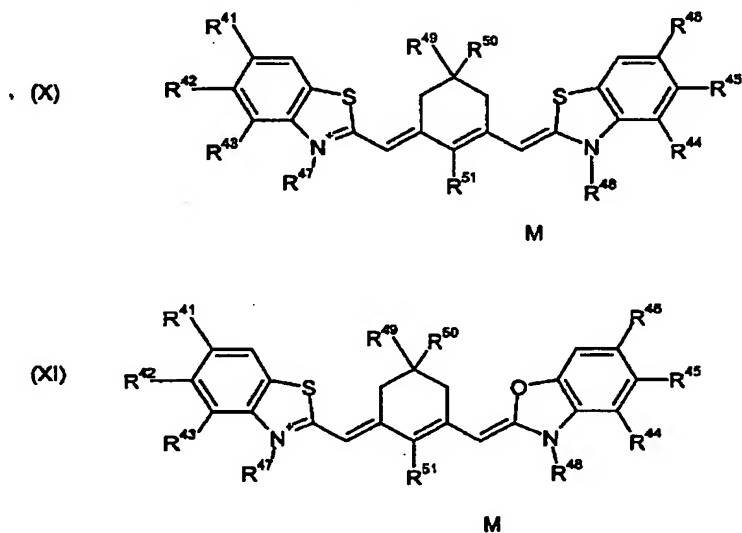
IX-34



【0095】 適する赤色増感剤は一般式XまたはXI  
【0096】

30 \* 【化41】

\*



【0097】 [式中、R<sup>41</sup>~R<sup>46</sup>は、互いに独立して、R<sup>31</sup>~R<sup>36</sup>と同じ意味を有し、R<sup>47</sup>およびR<sup>48</sup>は、互いに独立して、R<sup>37</sup>およびR<sup>38</sup>と同じ意味を有し、R<sup>49</sup>お

よびR<sup>50</sup>は、互いに独立して、水素原子またはアルキルもしくはアリール基を示し、R<sup>51</sup>は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を示し、そしてMは電荷均等化に



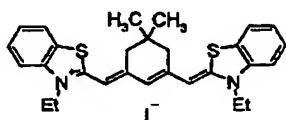
(36)

69

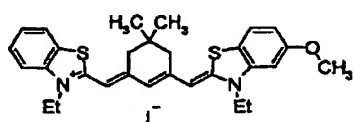
必要であり得る対イオンを示す]に相当する。

【0098】適する赤色増感剤の例は以下に挙げられ、  
ここで「Et」はエチルを表す：

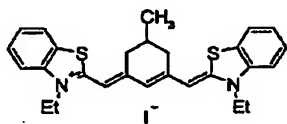
X-1



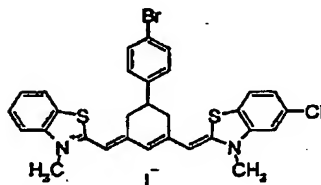
X-3



X-5



X-7



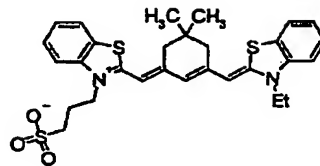
70

\* 【0099】

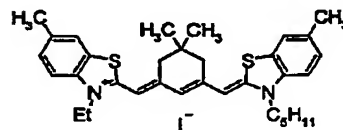
【化42】

\*

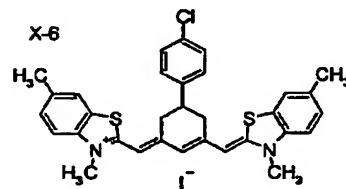
X-2



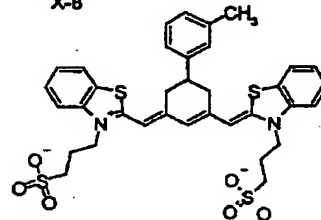
X-4



X-6



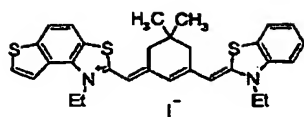
X-8



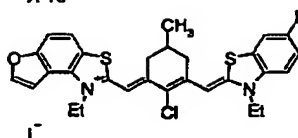
【0100】

【化43】

(37)

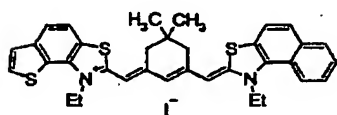
71  
X-9

X-10

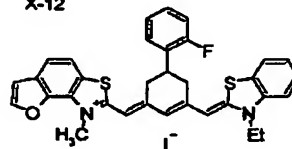


72

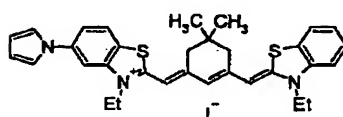
X-11



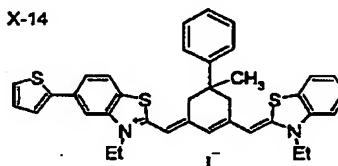
X-12



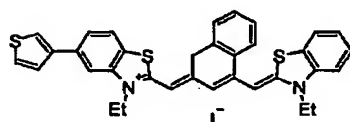
X-13



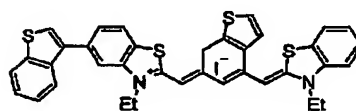
X-14



X-15



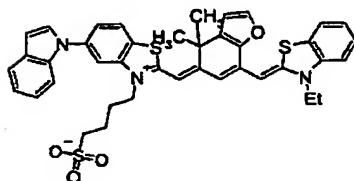
X-16



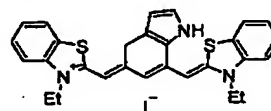
【0101】

\* \* 【化44】

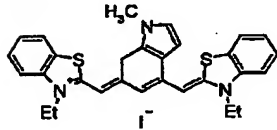
X-17



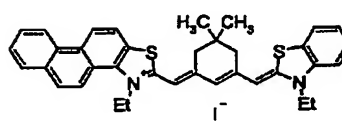
X-18



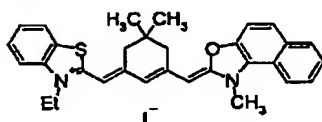
X-19



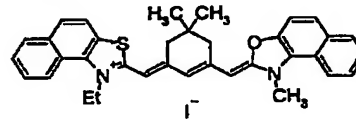
X-20



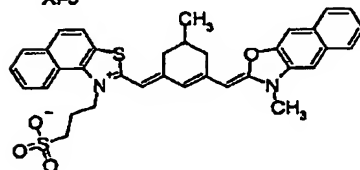
XI-1



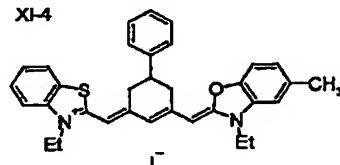
XI-2



XI-3



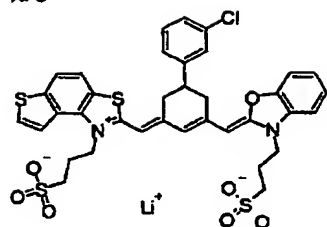
XI-4



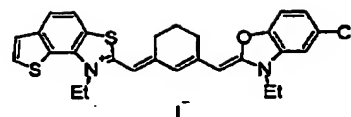
【0102】

50 【化45】

(38)

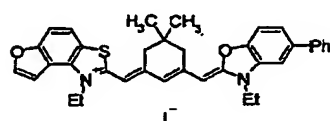
73  
XI-5

XI-6

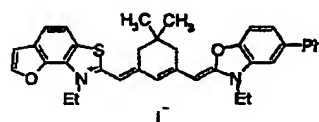


74

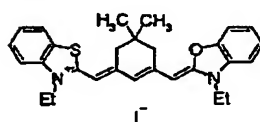
XI-7



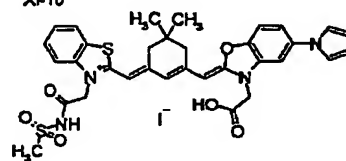
XI-8



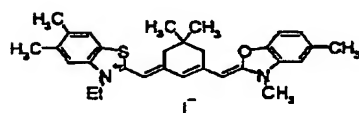
XI-9



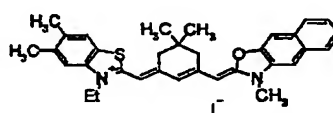
XI-10



XI-11



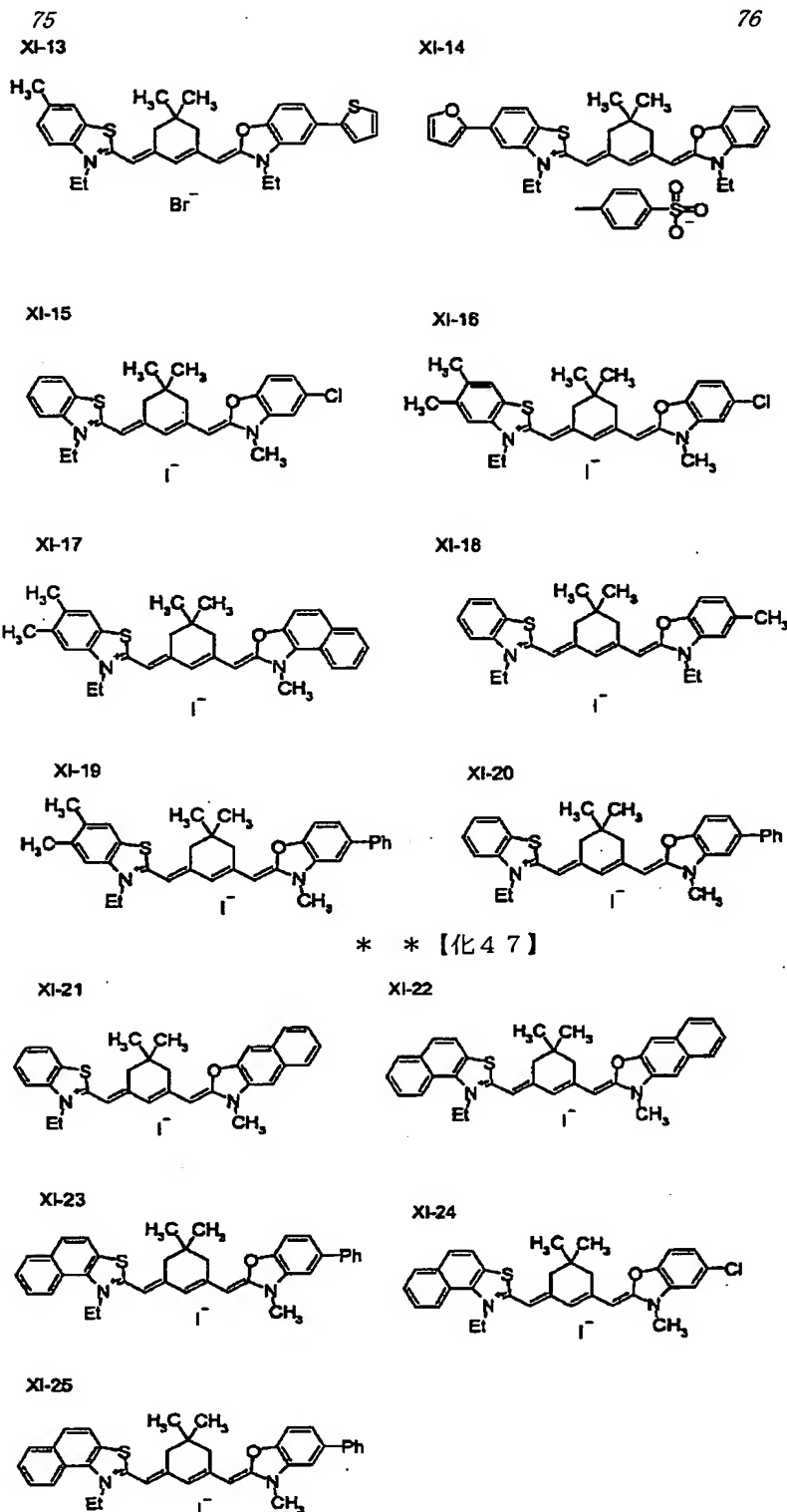
XI-12



【0103】

【化46】

(39)



【0105】本発明の他の好ましい態様は従属請求項に示される。

【0106】写真材料は好ましくはカラー印刷材料である。

【0107】写真カラー印刷材料は、上部に少なくとも1つの感光性ハロゲン化銀乳剤層が沈着されている支持体よりなる。薄いフィルムおよび箔が、ポリエチレンま

たはポリエチレンテレフタレートでコーティングされた紙と同様に、支持体として特に適する。支持体材料およびその前後に沈着している補助層の論評は Research Disclosure 37254, Part 1 (1995), page 285 に示されている。

【0108】カラー写真カラー印刷材料は一般的には、それらの支持体上に下記の順序で、少なくとも1つの青

(40)

77

感性のイエローカップリングハロゲン化銀乳剤層、少なくとも1つの緑感性のマゼンターカップリングハロゲン化銀乳剤層、および少なくとも1つの赤感性のシアナーカップリングハロゲン化銀乳剤層を含有する。これらの層を互いに交換することができる。

【0109】写真乳剤層の必須成分は結合剤、ハロゲン化銀粒子およびカラーカプラーである。

【0110】適する結合剤に関する情報は Research Disclosure 37254, Part 2 (1995), page 286 に示されている。

【0111】適するハロゲン化銀乳剤、それらの製造、熟成、安定化および適する分光増感剤を包含する分光増感に関する情報は Research Disclosure 37254, Part 3 (1995), page 286 および Research Disclosure 37038, Part XV (1995), page 89 に示されている。

【0112】沈澱を増感染料の存在下で行うこともできる。錯体生成剤および/または染料はいずれかの所望する時点で、例えばpHを変えることによりまたは酸化処理により、無効にすることができる。

【0113】カラーカプラーに関する情報は Research Disclosure 37254, Part 4 (1995), page 288 および Research Disclosure 37038, Part II (1995), page 80 に見られるはずである。カプラーからおよびカラー現像液酸化生成物から生成する染料の吸収極大は好ましくは下記の範囲に入る：イエローカプラー430～460nm、マゼンタカプラー540～560nm、シアンカプラー630～700nm。

【0114】大部分疎水性であるカラーカプラー、および層の他の疎水性成分を一般的には高沸点有機溶媒の中に溶解または分散させる。これらの溶液または分散液を次に結合剤水溶液（一般的にはゼラチン溶液）の中で乳化させ、そして層を乾燥した後にそれらは層中の微細小滴（直径0.05～0.8μm）として存在する。

【0115】適する高沸点有機溶媒、写真材料層中への導入方法、および写真層中への化学化合物の他の導入方法は Research Disclosure 37254, Part 6 (1995), page 292 に記載されている。

【0116】異なる分光感度を有する層の間に一般的に配置される非感光性中間層は、1つの感光層から異なる分光感度を有する別の感光層への現像液酸化生成物の望ましくない拡散を防止する媒体を含有できる。

【0117】適する化合物（白色カプラー、スカベンジャーまたはDOPスカベンジャー）は Research Disclosure 37254, Part 7 (1995), page 292 および Research Disclosure 37038, Part III (1995), page 84 に記載されている。

【0118】写真材料は紫外線を吸収する化合物、光沢剤、スペーサー、フィルター染料、ホルマリンスカベンジャー、光安定剤、酸化防止剤、D<sub>Min</sub>染料、染料、カプラーおよび白色安定性を改良するため並びに色

78

かぶりを減ずるための添加剤、可塑剤（ラテックス類）、殺生物剤および他の物質をさらに含有してもよい。

【0119】適する化合物は Research Disclosure 37254, Part 8 (1995), page 292 および Research Disclosure 37038, Part IV, V, VI, VII, X, XI and XIII (1995), page 84 et seq. に示されている。

【0120】カラー写真材料の層は一般的には硬膜化され、すなわち使用される結合剤、好ましくはゼラチン、が適当な化学的方法により架橋結合される。

【0121】瞬間的または急速硬膜剤が好ましく使用される。瞬間的または急速硬膜剤は、ゼラチンを架橋結合してコーティング後に直ちにまたはコーティングから2、3日以内に感光計におけるさらなる変化や架橋結合反応による層複合体の膨潤がない程度まで硬膜化が進行する化合物であると理解すべきである。膨潤は、材料の水性処理中の湿潤フィルム濃度と乾燥フィルム濃度との間の差であると理解すべきである。

【0122】適する急速および瞬間的硬膜剤物質は Research Disclosure 37254, Part 9 (1995), page 294 および Research Disclosure 37038, Part XII (1995), page 86 に記載されている。

【0123】像毎の露光後に、カラー写真材料はそれらの特性に対応する異なる方法により処理される。使用される工程およびそのために必要な化学物質に関する詳細は、材料の例と一緒に、Research Disclosure 37254, Part 10 (1995), page 294 および Research Disclosure 37038, Part XVI to XXIII (1995), page 95 et seq. に発表されている。本発明に従うカラー写真材料は10～30秒間の現像時間の急速処理に特に適する。

【0124】ハロゲンランプまたはレーザー照明装置が露光用の光源として特に適する。

【0125】

【実施例】ハロゲン化銀乳剤の製造  
マイクレート乳剤 (EmM1)（ドープ剤を含まないマイクレート乳剤）

下記の溶液を脱塩水を使用して製造した：

【0126】

【表16】

溶液01	5500 g	水
	700 g	ゼラチン
	5 g	n-デカノール
	20 g	NaCl
溶液02	9300 g	水
	1800 g	NaCl
溶液03	9000 g	水
	5000 g	AgNO <sub>3</sub>

【0127】溶液02および03を、同時にそして強く

(41)

79

79  
 攪拌しながら、溶液01に40℃において30分間にわたり一定の添加速度でpAg 7.7およびpH 6.0において加えた。沈澱中に、沈澱容器中のpAgをNaCl溶液を加えることにより一定に保ちそして沈澱容器中のpHをH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加えることにより一定に保った。0.10 μmの平均粒子直径を有するAgCl乳剤が得られた。ゼラチン対AgNO<sub>3</sub>（乳剤中のAgClの量は以下ではAgNO<sub>3</sub>に変換される）の重量比は0.14であった。乳剤を50℃において限外濾過しそしてゼラチン対AgNO<sub>3</sub>の重量比が0.3であり且つ乳剤が1 kg当たり200 gのAgClを含有するような量のゼラチンおよび水を用いて再分散させた。再分散後に、粒子寸法\*

\*は0.13 μmであった。

マイクレート乳剤EmM2（IrおよびFeがドーブされたマイクレート乳剤）

7150 μgのK<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>および21.33 mgのK<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>が溶液02にさらに加えられたこと以外は、工程はEmM1の通りであった。乳剤は従って1モルのAg当たり500 nモルのK<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>および2500 nモルのK<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を含有していた。

青感性乳剤EmBに関する予備沈澱

下記の溶液を脱塩水を使用して製造した：

【0128】

【表17】

溶液11	5500 g	水
	680 g	ゼラチン
	5 g	n-デカノール
	20 g	NaCl
	325 g	EmM1
溶液12	9300 g	水
	1800 g	NaCl
溶液13	9000 g	水
	5000 g	AgNO <sub>3</sub>

【0129】溶液12および13を同時にそして強く攪拌しながら、沈澱容器中に置かれた溶液11に50℃において150分間にわたり7.7のpAgにおいて加えた。pAgおよびpHは乳剤（EmM1）の沈澱に関する通りにして調節された。最初の100分間にわたり溶液12および13の流速が線状に10 ml/分から90 ml/分に増加し、残りの50分間にわたり100 ml/分の一定流速が使用されるように、添加を調節した。0.70 μmの平均粒子直径を有するAgCl乳剤が得られた。ゼラチン対AgNO<sub>3</sub>（乳剤中のAgClの量は以下ではAgNO<sub>3</sub>に変換される）の重量比は0.14であった。乳剤を限外濾過しそしてゼラチン対AgNO<sub>3</sub>の重量比が0.56であり且つ乳剤が1 kg当たり200 gのAgClを含有するような量のゼラチンおよび水を用いて再分散させた。

青感性乳剤

EmB1

4.50 kgの予備沈澱（900 gのAgNO<sub>3</sub>に相当する）を40℃において沈澱容器中で溶解させた。0.5 kgのマイクレート乳剤EmM2（100 gのAgNO<sub>3</sub>に相当する）を40℃においてスタラーが装備された第二の流入容器中で溶解させた。10 mgのビスチオエーテル1を、強く攪拌しながら、予備沈澱EmVに加えた。5分間後に、マイクレート乳剤EmM2を一定速度で25分間にわたり加えた。10分後に、乳剤をゼラチン対AgNO<sub>3</sub>の重量比が0.56であるような量のゼラチンを用いて再分散させた。0.725 μmの平均粒子

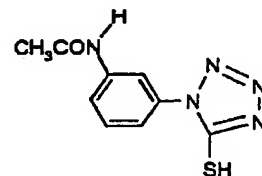
直径を有するAgCl乳剤が得られた。乳剤は1モルのAg当たり50 nモルのK<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>および250 nモルのK<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を含有していた。

【0130】乳剤を5.3のpHにおいて最適量の塩化金（III）およびNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて50℃の温度において2時間にわたり熟成させた。化学的熟成後に、乳剤を1モルのAgCl当たり0.3ミリモルの化合物（IX-17）を用いて40℃において分光増感し、0.5 nモルの化合物（Stab 1）を用いて安定化させそして引き続き0.6ミリモルのKBrで処理した。

【0131】

【化48】

Stab-1:



【0132】ビスチオエーテル：H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>

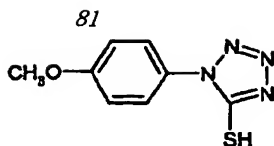
EmB2

沈澱、再分散、化学的熟成および分光増感をEmB1の通りにして行った。増感後に、乳剤を化合物（Stab 1）の代わりに1モルのAgCl当たり0.5ミリモルの化合物（Stab 2）を用いて安定化させた。

【0133】

【化49】

(42)



Stab-2:

\* EmG 1

下記の溶液を脱塩水を使用して製造した:

【0135】

【表18】

【0134】緑感性乳剤EmG 1-EmG 3

\*

溶液21	1100 g	水
	136 g	ゼラチン
	1 g	n-デカノール
	4 g	NaCl
	186 g	EmM1
溶液22	1860 g	水
	360 g	NaCl
	565.4 μg	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>
	3414 μg	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>
溶液23	1800 g	水
	1000 g	AgNO <sub>3</sub>

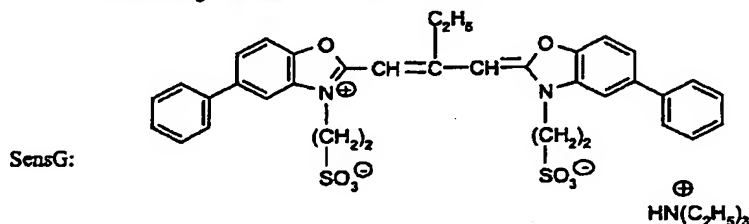
【0136】溶液22および23を同時にそして強く攪拌しながら、沈澱容器中に置かれた溶液21に、40℃において75分間にわたりpAg 7.7において加えた。pAgおよびpHは乳剤EmM1の沈澱に関する通りにして調節された。最初の50分間にわたり溶液22および23の流速が線状に4ml/分から36ml/分に増加し、残りの25分間にわたり40ml/分の一定流速が使用されるように、添加を調節した。0.52 μmの平均粒子直径を有するAgCl乳剤が得られた。乳剤は1モルのAgCl当たり200ミリモルのIr<sup>4+</sup>および2 μモルのK<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>を含有していた。ゼラチン対AgNO<sub>3</sub>の重量比は0.14であった。乳剤を限外濾過し、洗浄しそしてゼラチン対AgNO<sub>3</sub>の重量比が ※40

※0.56であり且つ乳剤が1kg当たり200gのAgClを含有するような量のゼラチンおよび水を用いて再分散させた。

【0137】1.25kgの乳剤(250gのAgNO<sub>3</sub>に相当する)を5.3のpHにおいて塩化金(III)およびNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて60℃の温度において2時間にわたり最適な熟成工程にかけた。化学的熟成後に、乳剤を1モルのAgCl当たり0.6ミリモルの化合物(SensG)を用いて分光増感し、1.2ミリモルの化合物(Stab 3)で安定化させそして引き続き1ミリモルのKBrで処理した。

【0138】

【化50】

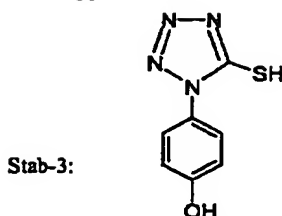


【0139】

【化51】

(43)

83

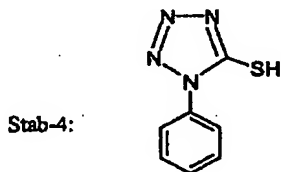


【0140】EmG2: Stab-3を1モルのAgCl当たり0.6ミリモルのStab-2により置換したこと以外は、工程はEmG1の通りであった。

EmG3: Stab-3を1モルのAgCl当たり0.6ミリモルのStab-4により置換したこと以外は、工程はEmG1の通りであった。

【0141】

【化52】



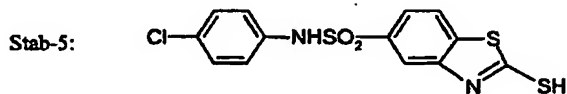
【0142】赤感性乳剤EmR1およびEmR2

EmR1

溶液22中の化合物 $K_2IrCl_6$ を5654 $\mu$ gの $K_2IrCl_4F_2$ により置換したこと以外は、沈澱、脱塩および再分散を緑感性乳剤EmG1の通りに行なった。乳剤を最適量の塩化金(III)および $Na_2S_2O_3$ を用いて2時間にわたり75℃の温度において化学的に熟成させた。化学的熟成後に、乳剤を40℃において1モルのAgCl当たり50 $\mu$ モルの化合物(X-1)および25 $\mu$ モルの化合物(XI-12)を用いて分光増感し、そして1モルのAgNO<sub>3</sub>当たり1ミリモルの(Stab 1)および2.5ミリモルの(Stab 5)を用いて安定化させた。1モルのAgCl当たり3ミリモルのKBrを次に加えた。

【0143】

【化53】



【0144】EmR2

Stab-1を1モルのAgCl当たり0.6ミリモルのStab-4により置換したこと以外は、EmR1の通りであった。

層構造

両側がポリエチレンでコーティングされた紙ベースに下記の層を記載の順序でコーティングすることによりカラー写真記録材料を製造した。量的なデータは各場合とも1m<sup>2</sup>に関して示されている。AgNO<sub>3</sub>の対応する量はハロゲン化銀沈澱に関して示される。

層構造1

84

第1層(基質層)

0.3gのゼラチン

第2層(青感性層):

0.35gのAgNO<sub>3</sub>を含んでなるEmB1

0.635gのゼラチン

0.45gのイエローカプラーIV-11

0.25gの磷酸トリクレシル(TCP)

第3層(中間層):

1.1gのゼラチン

0.2gのスカベンジャーSC

0.2gのTCP

第4層(緑感性層)

0.14gのAgNO<sub>3</sub>を含んでなるEmG

1.2gのゼラチン

0.14gのマゼンタカプラーIII-2

0.20gの色安定剤ST-1

0.10gの色安定剤ST-2

0.19gのトリメチロールプロパンおよびカプロラク  
トンの重合体

0.19gの75重量%のドデカノールおよび25重量  
%のテトラデカノールを含んでなる混合物

第5層(紫外線保護層):

1.1gのゼラチン

0.125gのSC

0.0125gの白色カプラー

0.418gの紫外線吸収剤UV

0.1375gのTCP

0.266gの溶媒O-1

第6層(赤感性層):

0.24gのAgNO<sub>3</sub>を

0.75gのゼラチン

0.38gのシアンカプラーVI-2

0.42gのTCP

と共に含んでなるEmR1

第7層(紫外線保護層):

0.35gのゼラチン

0.18gの紫外線吸収剤UV-1

0.098gの溶媒O-1

第8層

0.28gの硬膜剤HM

層構造2: 第2層中の青感性乳剤が0.35gのAgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>を含んでなるEmB2であったこと以外は、層構造1の通りである。

層構造3: 第4層中の緑感性乳剤が0.14gのAgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>を含んでなるEmG2であったこと以外は、層構造1の通りである。

層構造4: 第4層中の緑感性乳剤が0.14gのAgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>を含んでなるEmG3であったこと以外は、層構造1の通りである。

層構造5: 第6層中の赤感性乳剤が0.24gのAgN



(44)

85

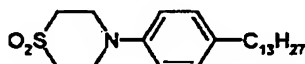
$O_3/m^2$ を含んでなるEmG 5であったこと以外は、層構造1の通りである。

【0145】層構造1～5で最初に使用された化合物：\*

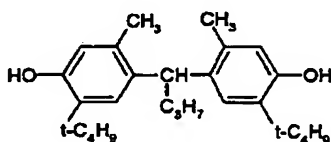
SC



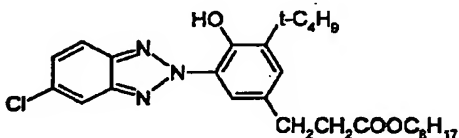
ST-1



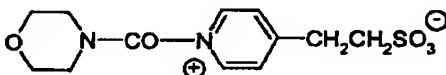
ST-2



UV-1



HM



O-1



【0147】処理：

1. アナログ露光：サンプルを目盛付ニュートラルウェッジフィルター(graded neutral wedge filter)の後方で0.1/段階の濃度階調で40m秒間および5秒間 ※

※にわたりハロゲンランプからの一定量の光線下で露光した。

2. レーザー露光：下記のレーザー露光装置を使用し

た：

赤色レーザー：	683nmの波長を有するレーザーダイオード
緑色レーザー：	514nmアルゴンガスレーザー
青色レーザー：	458nmアルゴンガスレーザー
光学解像度：	400dpi
画素露光時間：	131n秒間
生じた色階調：	1チャンネル当たり256

サンプルのある領域を最初に一定の露光時間(131n秒間)にわたり、処理(以下参照)後の濃度Dが約0.6(X-ライト・スタツス・A(X-Rite StatusA)測定)に相当するような光度Iで露光した。光度Iを引き続き減少または増加させて光量の対数log I. tが前の段 ★

★階のものより0.1少なくまたは0.1多くした。合計29段階が露光されるまで、この工程を続けた。最低段階は0に等しい光度に相当した。

処理：露光したサンプルを、方法AP49を用いて、下記の通りにして処理した：

a) カラー現像液-45秒間-35℃  
トリエチルアミン

(45)

87	88
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	4.0 g
ジエチレングリコール	0.05 g
硫酸3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- メタン-スルホンアミドエチル-アニリン	5.0 g
亜硫酸カリウム	0.2 g
トリエチレングリコール	0.05 g
炭酸カリウム	22 g
水酸化カリウム	0.4 g
エチレンジアミン四酢酸, ニ-Na塩	2.2 g
塩化カリウム	2.5 g
1, 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 4, 6-トリスルホン酸, 三ナトリウム塩	0.3 g
水で1000mlにした; pH10.0	
b) <u>漂白硬膜剤-45秒間-35℃</u>	
チオ硫酸アンモニウム	75 g
亜硫酸水素ナトリウム	13.5 g
酢酸アンモニウム	2.0 g
エチレンジアミン四酢酸 (鉄アンモニウム塩)	57 g
25%アンモニア	9.5 g
水で1000mlにした; pHを酢酸で5.5に調節した	
c) <u>洗浄-2分間-33℃</u>	
d) <u>乾燥</u>	

絶対不可欠のアナログ露光およびレーザー露光の結果を下記のパラメーターの形態で示す:

$D_{\min}$ : 未露光領域における濃度

感度E: 濃度=0.6に対する横座標

濃度は横座標値 (相対的感度値) として示される

ガンマ値G2: 肩階調は濃度 $D = D_{\min} + 0.85$ における感度点と濃度 $D = D_{\min} + 1.60$ における曲線上の点との間の割線の勾配である。

#### 潜像性能:

実験: 層構造1~5を有する未処理サンプルを感光計中でアナログ露光にかけた。5分間、30分間、6時間および24時間後に、露光したサンプルを上記のAP94方法を用いて処理した。約0.5の濃度を有する灰色領域のイエロー、マゼンタおよびシアン色濃度を次に測定

30 した。露光と処理との間の遅れの関数としての濃度における変化が材料の潜像性能に相当する。

#### 結果

【0148】

【表19】

(46)

89

90

結果

層構造	感光層				潜像性能			註
		131	40	4.91	30'-1.5'	6h-1.5'	24h-1.5'	
		n秒間	m秒間					
1	イエロー	2.85	2.92	2.90	0.10	0.12	0.12	比較例
	マゼンタ	3.15	3.14	3.12	0.14	0.15	0.17	
	シアン	3.67	3.34	3.32	0.15	0.20	0.19	
2	イエロー	2.90	2.98	2.95	0.05	0.03	0.04	
	マゼンタ	3.16	3.15	3.11	0.13	0.13	0.16	本発明
	シアン	3.67	3.34	3.32	0.15	0.20	0.19	
3	イエロー	2.87	2.92	2.91	0.09	0.10	0.12	
	マゼンタ	3.20	3.20	3.18	0.03	0.02	0.05	本発明
	シアン	3.68	3.36	3.33	0.13	0.17	0.16	
4	イエロー	2.88	2.89	2.88	0.08	0.10	0.11	
	マゼンタ	3.10	3.12	3.14	0.04	0.05	0.07	本発明
	シアン	3.67	3.34	3.32	0.14	0.19	0.18	
5	イエロー	2.99	2.96	2.95	0.09	0.10	0.11	
	マゼンタ	3.20	3.18	3.17	0.13	0.14	0.16	
	シアン	3.87	3.54	3.50	-0.02	-0.03	-0.02	本発明

【0149】式 (III) の化合物を含有する乳剤が濃度における変化の減少を示しそしてその結果として改良さ

れた潜像安定性を示すことは明らかである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 C 7/34  
7/36  
7/38  
7/392

G 0 3 C 7/34  
7/36  
7/38  
7/392

B

(72) 発明者 マテياس・フアイクル  
ドイツ・デー51375レーフェルクーゼ  
ン・ピエトモンドリアン・シュトラッセ  
156

(72) 発明者 ギュンター・ヘリング  
ドイツ・デー51519オーデンタール・イ  
ンデアヒルトシャイト16

(72) 発明者 トマス・カルシユケ  
ドイツ・デー42799ライヒリンゲン・メ  
ツホルツ76アー

(72) 発明者 ミヒヤエル・ミスフェルト  
ドイツ・デー42799ライヒリンゲン・シ  
ュヌースハイデ27

(72) 発明者 マリア・ニエトゲン  
ドイツ・デー51375レーフェルクーゼ  
ン・アムシエルフエンブラント19

(72) 発明者 ハインツ・ホルスト・タイトシャイト  
ドイツ・デー50939ケルン・ジーベング  
ビルクスアレー189

(72) 発明者 ラルフ・バイマン  
ドイツ・デー51373レーフェルクーゼ  
ン・クリステリアン・ヘス・シュトラッセ  
65

(72) 発明者 ハインツ・ビーゼン  
ドイツ・デー53881オイスキルヘン・キ  
ーゼルベーク16

F ターム (参考) 2H016 BB04 BD01 BD02 BE02 BF00  
BF01 BF06 BF07  
2H023 BA01 BA02 CA07 CC05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**